ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра органической химии

Г.И. Дерябина, И.А. Потапова, О.Н. Нечаева

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Издательство «Универс-групп»
2005

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Самарского государственного университета

УДК 547: 54.05
ББК 24.2
Д 36

Дерябина Г.И., Потапова И.А., Нечаева О.Н.

Д 36 Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений. Учебное пособие. – Самара: «Универс-Групп», 2005. – 84 с.

Пособие предназначено студентам университета специальности 011600 «биология» для практических занятий по курсу «Органическая химия». Практикум содержит основные сведения о методах выделения, очистки и определения физических констант. Дано краткое описание спектральных методов идентификации органических соединений. Предложен порядок проведения практических занятий и примерное содержание лабораторных работ.

УДК 547: 54.05
ББК 24.2

Рецензент доктор химических наук, профессор И.К. Моисеев

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Выделение из смесей индивидуальных соединений, освобождение их от примесей (очистка), идентификация (установление соответствия между исследуемым соединением и уже известным) или определение строения ранее неизвестного соединения являются обязательными этапами работы в органической химии как с синтезированными, так и с природными веществами.

Получение чистых индивидуальных соединений обычно связано с определенными трудностями, для преодоления которых необходимо уметь правильно выбрать оптимальный метод выделения и очистки с учетом свойств разделяемых веществ, а также владеть техникой эксперимента.

Важнейшие из методов выделения и очистки органических соединений основаны на тех или иных различиях в свойствах компонентов смеси.

Для разделения смеси веществ, отличающихся размером частиц или плотностью, применяются следующие приемы:

– фильтрация,
– разделение с помощью мембран или молекулярных сит,
– центрифугирование,
– осаждение,
– декантация.

Способность компонентов смеси различным образом распределяться между двумя несмешивающимися фазами используется в таких методах разделения и очистки, как:

– перегонка (жидкость – газ),
– перекристаллизация (твёрдое вещество – жидкость),
– возгонка и сублимация (газ – твёрдое вещество),
– экстракция (жидкость – жидкость или твёрдое вещество – жидкость),
– хроматография (газ – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – твёрдое вещество, газ – твёрдое вещество).

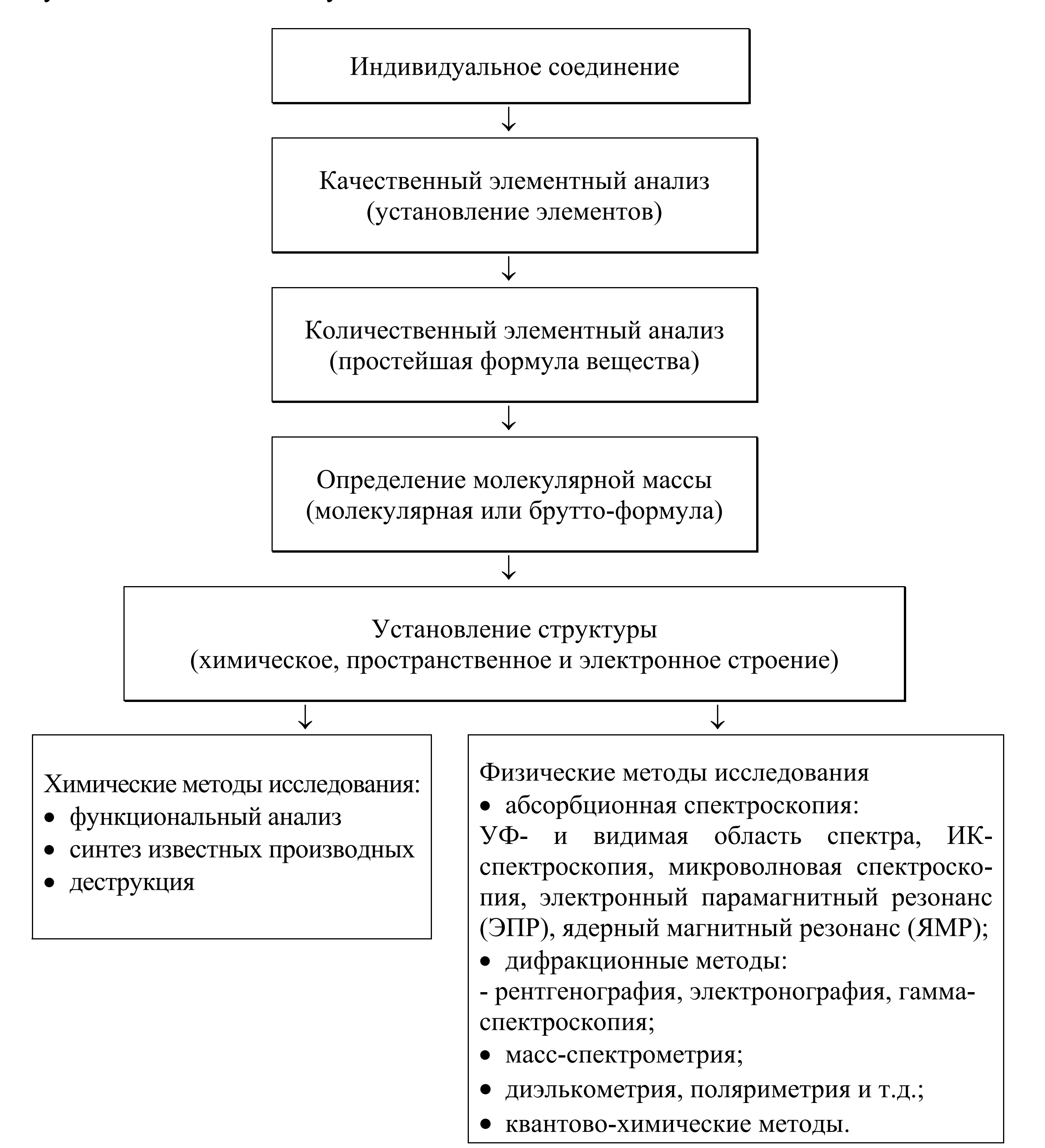
На различии в скорости движения частиц в электрическом поле основан метод электрофореза (например, разделение аминокислот).

Применяются также комплексные методы (в частности, экстракционная кристаллизация).

Часто для разделения смесей используются химические реакции: ионный обмен на катионите или анионите; синтез легко разделяющихся производных (например, оксимов, гидразонов или фенилгидразонов альдегидов и кетонов, 2,4-динитрофенилпроизводных аминокислот и т.п.).

Операции по очистке органических соединений проводятся многократно до достижения постоянных значений физических констант (температуры кипения и плавления, показатель преломления, плотность, хроматографическая константа R_f , ИК - спектр и др.). Эти константы позволяют идентифицировать известные вещества с помощью литературных данных.

Структуру неизвестных или впервые синтезированных соединений устанавливают по следующей схеме:



Доказательство структуры неизвестного соединения осуществляется путем химического синтеза (встречный синтез) и последующей идентификации продуктов. Впервые полученные соединения подвергаются проверке на биологическую активность.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Каждое органическое соединение характеризуется постоянными физическими свойствами в определенных условиях (температура и давление). Из этих физических свойств легче всего определяются и, как правило, приводятся в химической литературе при описании отдельных соединений следующие: температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления, а в некоторых случаях также вращение плоскости поляризации света, величина R_f, ИК, УФ, ЯМР и масс-спектры.

Наиболее просто установить тождество неизвестного соединения с известным (идентификация), а также доказать его чистоту, определив его физические константы и сравнив их с имеющимися литературными данными. Вещество можно признать чистым только тогда, когда физические константы его не изменяются после повторной очистки.

Абсолютно чистое вещество можно представить себе лишь теоретически. В практике чистым называют вещество, содержащее известное, очень малое количество примесей. Интерес к чистым веществам обусловлен потребностями современной науки и техники в материалах с особыми физико-химическими свойствами.

1.1. Температура плавления

Температура плавления (т. пл.) является важнейшей константой, характеризующей твёрдое вещество.

- *Температурой плавления* соединения называют температуру, при которой его кристаллическая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Температура плавления соответствует температуре, при которой давление пара над твёрдым веществом равно давлению пара над жидкостью.

Определить температуру плавления можно в процессе плавления или в процессе кристаллизации расплава, так как, если исключено переохлаждение, то температура кристаллизации совпадает с температурой плавления. Обычно под температурой плавления подразумевают интервал температур между появлением первых капель жидкости и полным переходом твёрдого вещества в жидкое состояние. Для чистых индивидуальных веществ этот интервал измеряется долями градуса. Точнее определить температурный интервал плавления можно путём повторного плавления образца после его застывания.

При наличии примеси температура плавления веществ всегда понижается в соответствии с законом Рауля.

Таким образом, смеси веществ должны плавиться при более низкой температуре, чем составляющие их индивидуальные вещества. Отсутствие депрессии температуры плавления смеси исследуемого вещества со стан-

дартными рассматривается как доказательство их идентичности (или их полной взаимной нерастворимости). Этим пользуются для идентификации химических соединений. Для этого смешивают в равных количествах (по 0,05 или 0,1 г) исследуемое вещество и химически чистое стандартное вещество (вещество сравнения) и определяют температуру плавления смеси. Если проба смешения плавится при той же температуре, что и каждый компонент в отдельности, то идентичность исследуемого вещества со стандартным считается доказанной. Если же проба смешения плавится при более низкой температуре, чем каждый компонент в отдельности, то это значит, что исследуемое вещество не идентично стандартному.

Определение температуры плавления пробы смешения – наиболее широко используемый и легко применимый критерий идентичности, которым, однако, следует пользоваться с осторожностью. Наличие депрессии указывает на различие веществ, но отсутствие депрессии наблюдается иногда в случае двух сравнительно сложных соединений, имеющих незначительные структурные различия.

Техника эксперимента. Наиболее распространённым из всех методов определения температуры плавления органических веществ является определение температуры плавления капиллярным методом. Для этого небольшое количество тонко растёртого и хорошо высушенного препарата помещают запаянный с одного конца тонкостенный капилляр, который прикрепляют к термометру и помещают в нагревательный блок. Используют капилляр длиной 45-50 мм, диаметром 1,0-1,2 мм для бесцветных веществ и 0,8-1,0 мм для окрашенных. Для воскообразных и волокнистых веществ можно использовать капиллярные трубки несколько большего размера. При заполнении капилляра его открытый конец несколько раз вдавливают в порошкообразное вещество, помещённое на часовое стекло. После этого капилляр несколько раз ударяют заполненным концом о поверхность стола. Наполненный капилляр бросают запаянным концом вниз 10-15 раз через стеклянную трубку высотой 800 мм и диаметром 15-20 мм, поставленную вертикально на стеклянную или кафельную пластинку, до уплотнения вещества в слой 2-3 мм. Температуру плавления гигроскопичных веществ определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов; при этом капилляр должен быть погружен целиком в нагревательную баню (нагревательный блок).

Капилляр закрепляют на термометре резиновым колечком (кольцо отрезают от подходящего по размерам резинового шланга), медной проволокой или приклеивают верхний конец каплей серной кислоты. Проба вещества должна находиться на уровне ртутного резервуара термометра.

При переходе из твёрдого состояния в жидкое в обычных условиях нагревания в капилляре можно наблюдать следующие явления: усадка вещества (столбик вещества меняет свою форму, сжимаясь и отставая от стенок капилляра, без видимого перехода в жидкое состояние); отпотева-

ние (на внутренней поверхности капилляра появляются капельки жидкости, вещество спекается, не теряя своей связности); частичное плавление (в капилляре наряду с твёрдыми частицами образуется мениск жидкости по всему сечению капилляра). После этого при несколько более высокой температуре наступает состояние полного расплавления.

Температуру плавления большей частью отмечают по термометру, когда вещество полностью расплавилось, образовав прозрачный расплав.

Чтобы избежать довольно больших и порой недостаточно надёжных поправок на выступающий столбик ртути, рекомендуется применять укороченные термометры из набора ТЛ-6 (по Аншютцу).

Некоторые органические вещества плавятся с разложением (появление окраски, выделение газа). Температура разложения обычно нечётко выражена и часто не может быть точно воспроизведена.

Определение температуры плавления в капиллярах может быть выполнено очень точно, если в предварительном опыте приблизительно определить температуру плавления вещества и затем капилляр с веществом поместить в прибор, нагретый на несколько градусов ниже этого приблизительного значения.

Известно несколько конструкций приборов для определения температуры плавления капиллярным методом. Наиболее простым из них является прибор ПТОП (рис. 1.1). Этот прибор состоит из круглодонной колбы вместимостью 100-150 мл с горлом длинной 90 мм и диаметром 30 мм. В колбу наливают на 2/3 её объёма теплоноситель, в качестве которого используют концентрированную серную кислоту, парафиновое или силиконовое масло.

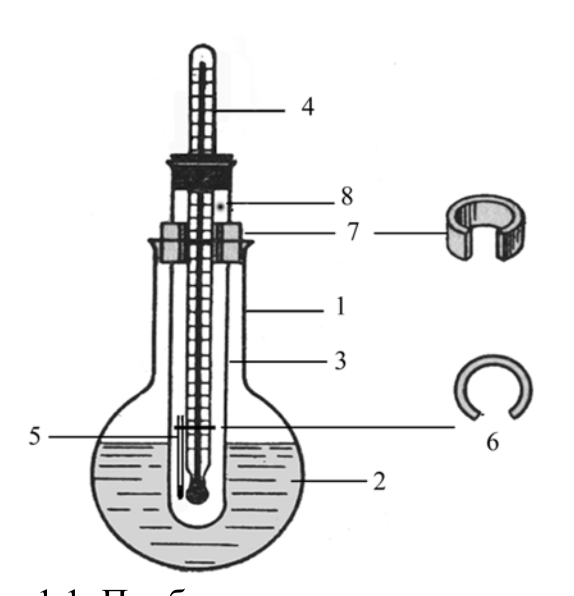


Рис. 1.1. Прибор для определения температуры плавления ПТОП
1 – колба, 2 – теплоноситель, 3 – пробирка, 4 – термометр, 5 – капилляр с веществом, 6 – колечко для крепления капилляра, 7 – колечко для крепления пробирки, 8 – отверстие в пробирке

В горло колбы вставляют специальную пробирку длиной 150 мм и диаметром около 15 мм, которую фиксируют в горловине колбы специальным колечком с прорезью (во избежание взрыва, возможного при нагревании герметично закрытого сосуда); кроме того, на пробирке имеется отверстие для сообщения с атмосферой. Пробирку закрывают корковой пробкой со вставленным в неё укороченным термометром, нижний конец которого должен находиться на несколько миллиметров выше дна пробирки.

Содержимое колбы нагревают до температуры на 10-15 °С ниже предполагаемой температуры плавления препарата, измеряя температуру в приборе термометром, после чего в пробирку помещают укороченный термометр с капилляром так, чтобы ни термометр, ни капилляр не касались дна и стенок пробирки. Затем продолжают нагревать прибор, повышая температуру со скоростью 0,5 °С в минуту. Если вещество в процессе плавления разлагается, то скорость нагрева увеличивают до 2-3 °С в минуту или капилляр с препаратом помещают в прибор, предварительно нагретый до температуры приблизительно на 5 °С ниже предполагаемой температуры плавления. Началом плавления считают появление первой капли расплавленного вещества или появление мениска в капилляре, а концом – момент полного расплавления вещества. Обе температуры отмечают и считают интервалом плавления исследуемого вещества.

При определении температуры плавления веществ, плавящихся ниже 170 °С применяют порожнюю пробирку без колбы. Серную кислоту, применение которой требует большой осторожности, можно использовать при определении температуры плавления до 250 °С. Если концентрированная серная кислота приобретает в процессе работы буроватый оттенок, то для обесцвечивания к ней прибавляют несколько кристаллов нитрата калия или нитрата натрия. Смесь концентрированной серной кислоты (7 масс. частей) и сульфата калия (3 части) после 5-минутного кипячения при энергичном перемешивании превращается в прозрачную жидкость, которую можно использовать как теплоноситель до 320 °С (смесь гигроскопична и её следует предохранять от увлажнения).

Кроме прибора ПТОП, описанного выше, применяется также прибор ПТП (рис. 1.2), в котором, в отличие от прибора ПТОП, предусмотрен электронагрев капилляра с пробой. Прибор предназначен для определения температуры плавления веществ в диапазоне от 20 до 340 °С при регулируемых скоростях нагрева (1, 2, 3, 4, 6, 8 и 10 °С в минуту). Для удобства наблюдения за плавлением вещества и шкалой термометра на приборе установлены увеличивающая линза с фокусировкой и два осветителя с рефлекторами.

При использовании приборов ПТОП и ПТП полезно предварительно провести грубое прикидочное определение температуры плавления вещества. Для этого на шарик термометра помещают несколько крупинок вещества, и держа термометр в горизонтальном положении, медленно нагревают его на электроплитке до расплавления вещества. При этом можно определить температуру плавления с точностью до 2-3°С.

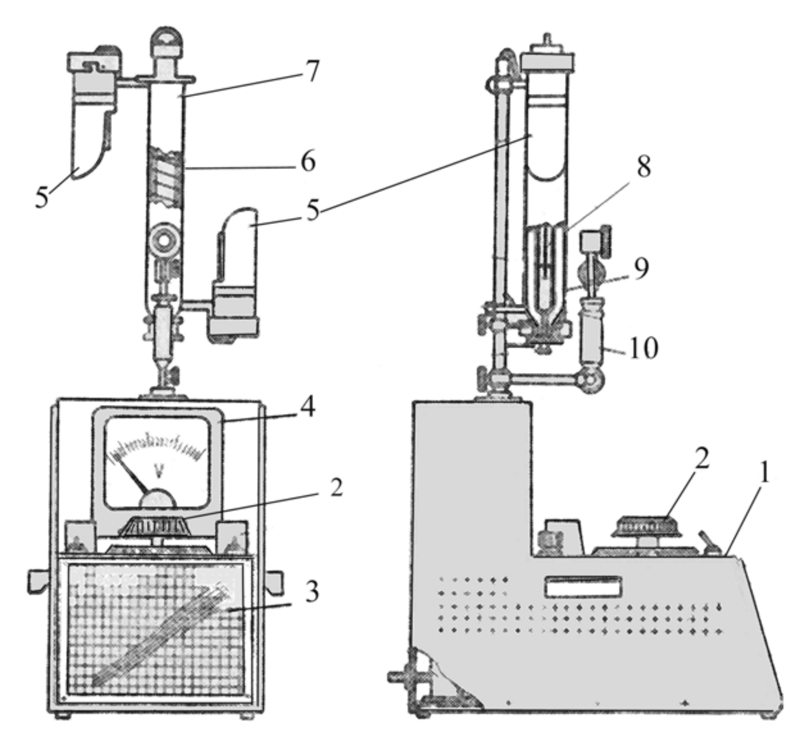


Рис. 1.2. Прибор для определения температуры плавления ПТП
1 – щиток управления, 2 – регулятор напряжения, 3 – номограмма, позволяющая установить напряжение, необходимое для заданной скорости нагрева, 4 – вольтметр, 5 – осветитель с рефлектором, 6, 7 – нагревательный блок, в разрезе показана навитая бифилярно константановая спираль, 8 – капилляр с веществом, 9 – термометр,10 – увеличивающая линза с фокусировкой для наблюдения за капилляром.

1.2. Температура кипения

В процессе испарения жидкостей устанавливается равновесие между жидкостью и паром. Величина давления пара над жидкостью определяется температурой и природой жидкости. В тот момент, когда давление пара становится равным внешнему давлению, жидкость закипает.

- Температура, при которой давление пара жидкости становится равным внешнему, называется *температурой кипения*.

Температура кипения в отличие от температуры плавления сильно зависит от внешнего давления, поэтому необходимо указывать давление, при котором проводилось измерение. Если давление не указано, это означает, что температура кипения измерена при давлении 760 мм рт. ст. Кроме того, на ее значение существенно влияет присутствие даже небольшого количества примесей. Поэтому температуру кипения редко используют для идентификации жидкости и характеристики ее чистоты, более надежной характеристикой чистого жидкого вещества является показатель преломления (раздел 1.4). В таблице 1.1 приведены температуры кипения и показатели преломления некоторых органических жидкостей.

Таблица 1.1.

Температуры кипения и показатели преломления некоторых органических веществ

Вещество	**Т. кип., °С**	**n_D^{20}**
Ацетон	56	1,3580
Бензол	80	1,5010
Бутанол-1	117	1,3985
Диметилформамид	153	1,4303
Диэтиловый эфир	34,6	1,3520
Пропанол-2	82	1,3774
Петролейный эфир	40 – 65	1,3660 – 1,3700
Толуол	110	1,4960
Хлороформ	61	1,4460
Четыреххлористый углерод	76	1,4600
Этилацетат	77	1,3725

При незначительном отклонении давления насыщенных паров от нормального выполняется правило:

$$\Delta T = C_0\,(760 - p)\,T,$$

где ΔT – отклонение температуры кипения от нормальной, К;

C_0 – эмпирический коэффициент;

p – давление, при котором была измерена температура Т, мм рт. ст.

Коэффициент C_0 имеет следующие значения:

– вещества с очень низкими температурами кипения 0,00014

– большинство веществ 0,00012

– вещества, ассоциированные водородными связями (вода, спирты, карбоновые кислоты) 0,00010

В большинстве случаев температуру кипения определяют при помощи термометра, погружённого в паровую фазу. Температура кипения, определяемая в парах, всегда ниже истинной, так как пар несколько переохлаждается и требуется время для достижения и установления теплового равновесия фаз жидкость – пар. Поэтому при перегонке любой жидкости первые капли дистиллята отгоняются при более низкой температуре. Наоборот, к концу перегонки, когда в колбе остаётся мало жидкости в результате перегрева, дистиллят отгоняется при более высокой температуре.

В связи с этим по существующему стандарту температуру кипения определяют как интервал между начальной и конечной температурами кипения при нормальном давлении (760 мм рт.ст., или 1013 кПа). При этом начальной температурой кипения считают температуру, при которой в приёмник перегоняют первые пять капель жидкости, а конечной – температуру, при которой в приёмник переходит 95% жидкости. Но, строго

говоря, температурой кипения жидкости является такая температура, которую показывает термометр, соприкасающийся одновременно с жидкой и паровой фазами – в этом случае температура измеряется в условиях равновесия.

Величина температуры кипения вещества в значительной степени зависит от размеров его молекул и вклада межмолекулярных взаимодействий. Так, для нормальных алканов (C_4-C_{12}) характерно возрастание температуры кипения на 20-30 °С для каждого последующего члена гомологического ряда. Усиление межмолекулярных взаимодействий (при одинаковом количестве атомов углерода) в ряду:

простые эфиры < альдегиды < спирты

приводит к росту температур кипения в той же последовательности. Весьма существенно увеличивается температура кипения вещества в случае образования межмолекулярных водородных связей (спирты, амины, карбоновые кислоты и т. п.)

Влияние загрязнений на температуру кипения сильно зависит от характера примесей. Так, значительное влияние оказывают остаточные количества легколетучего растворителя. Напротив, примесь веществ с той же самой температурой кипения вообще не изменяет (при идеальном поведении) температуры кипения в соответствии с законом Рауля. Как правило, примеси в незначительных количествах оказываются для температуры кипения гораздо менее существенными, чем для температуры плавления.

Техника эксперимента. Для точного определения температуры кипения используют приборы – *эбулиометры***.** Принцип действия эбулиометра основан на том, что исследуемое вещество нагревается с обратным холодильником до кипения и измеряется температура конденсирующихся на специальной ячейке паров. При соответствующей конструкции исключаются тепловые потери и перегрев паров. Однако для работы с такими приборами обычно необходимы большие количества вещества (от нескольких мл до десятков мл).

Если имеется достаточное количество жидкости (≥10мл), то температуру кипения можно определить, проведя перегонку, по кривой кипения (в координатах: температура – объём дистиллята). При этом следует обратить внимание на то, чтобы ртутный резервуар термометра полностью омывался парами, был смочен сконденсированной жидкостью и не был погружён слишком глубоко в перегретый пар (см. раздел 2.1).

При работе с малыми количествами вещества используют микрометод определения температуры кипения по Сиволобову (рис. 1.3).

Маленькую стеклянную пробирку длиной 50 мм и диаметром 3–5 мм наполняют жидкостью на высоту 10 мм и помещают в нее открытым концом капилляр (длина 55 мм, диаметр 1–1,2 мм), запаянный на расстоянии 8–10 мм от нижнего края (поверхность жидкости должна быть выше точки

заплавления). Пробирку прикрепляют к термометру, помещают в прибор ПТОП и нагревают. Вблизи точки кипения из капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, их число быстро увеличивается, а затем появляется непрерывная цепочка мелких пузырьков пара исследуемой жидкости. Этот момент считают точкой кипения вещества и отмечают показания термометра.

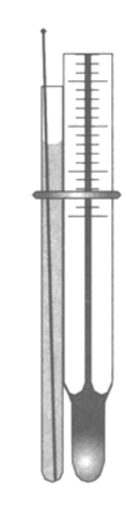


Рис. 1.3. Прибор для определения температуры кипения по Сиволобову

Определение повторяют несколько раз, применяя каждый раз новую порцию жидкости и новый капилляр. Окончательный результат считают как среднее арифметическое всех результатов измерений. Эту величину, приведенную к нормальному давлению, принимают за температуру кипения вещества.

Для приведения температуры кипения к нормальному давлению сначала наблюдаемое давление приводят к температуре 0 °С. Для этого из показаний барометра вычитают поправку на давление с учетом температуры окружающей среды:

при 13-20 °С поправка 2 мм рт. ст.
21-28 °С 3 мм рт. ст.
29-35 °С 4 мм рт. ст.

Затем, пользуясь таблицей 1.2, в значение наблюдаемой температуры кипения вносят поправку на каждый миллиметр ртутного столба разности между нормальным давлением (760 мм рт. ст.) и наблюдаемым, приведенным к 0 °С. При давлении ниже 760 мм рт. ст. поправку прибавляют, в противном случае вычитают.

Таблица 1.2.

Поправки для приведения температуры кипения к нормальному давлению

Температурные пределы кипения, °С	Поправка, °С на каждый мм рт. ст.	Температурные пределы кипения, °С	Поправка, °С на каждый мм рт. ст.
10-30	0,035	130-150	0,050
30-50	0,038	150-170	0,052
50-70	0,040	170-190	0,054
70-90	0,042	190-210	0,057
90-110	0,045	210-230	0,059
110-130	0,047	230-250	0,062

1.3. Плотность

Определение плотности газообразных, жидких и твёрдых веществ осуществляется с целью определения степени их чистоты и идентификации, исследования свойств, определения концентрации двухкомпонентных растворов спиртов, кислот и оснований.

- *Плотность* чистого вещества ρ - физическая величина, равная отношению массы m вещества к занимаемому им объёму V:

$$\rho = m / V$$

Основной единицей плотности в Международной системе единиц (СИ) является килограмм на кубический метр (кг/м^3), остальные способы выражения плотности – г/см^3, г/мл, кг/л, т/м^3 – являются производными от основного.

Относительная плотность вещества – величина, равная отношению его плотности к плотности некоторого другого вещества при определённых физических условиях. Такими стандартными веществами служат вода при температуре 4°С и нормальном атмосферном давлении (760 мм рт.ст. или 1013 кПа) или сухой воздух при 20°С и нормальном атмосферном давлении:

$$d = \rho / \rho_0$$

где ρ – плотность вещества, ρ_0 - плотность стандартного вещества.

Относительная плотность – безразмерная величина. Относительную плотность жидкости принято относить к температуре 20°С и к плотности воды при 4°С. В этом случае относительная плотность обозначается d_4^{20}. Если плотность жидкости по условиям опыта определяют не при 20°С, а при другой температуре t, её значение d_4^t может быть пересчитано на нормальное значение по формуле:

$$d_4^{20} = d_4^t + a\,(t - 20),$$

где d_4^t - относительная плотность исследуемой жидкости при температуре испытания t°С ; a- средняя температурная поправка на 1°С. Значение поправок a представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3.

Температурные поправки при определении плотности

Относительная плотность	Поправка a	Относительная плотность	Поправка a
0,810–0,820	0,000752	0,880–0,890	0,000660
0,820–0,830	0,000738	0,890–0,900	0,000647
0,830–0,840	0,000725	0,900–0,910	0,000633
0,840–0,850	0,000712	0,910–0,920	0,000620
0,850–0,860	0,000699	0,920–0,930	0,000607
0,860–0,870	0,000686	0,930–0,940	0,000594
0,870–0,880	0,000673	0,940–0,950	0,000581

Относительная плотность является одной из важнейших физико-химических характеристик веществ (особенно жидкостей), наряду с температурой плавления и кипения.

Техника эксперимента. Для определения относительной плотности обычно пользуются двумя приёмами. По одному из них сопоставляют массу исследуемого тела при определённом объёме с массой равного объёма стандартной жидкости (пикнометрический метод); другой приём основан на законе Архимеда и установлении так называемой «плавучести», или «силы выталкивания» (определение с помощью ареометров и гидростатическим взвешиванием).

Пикнометрами можно определить плотность газов, жидкостей и твёрдых тел (рис. 1.4). Это стеклянные тонкостенные сосуды с меткой на горловине, закрывающиеся пробкой на шлифе. Метод позволяет определить плотность вещества с точностью до 0,0001 г/см^3. Для определения плотности вещества пикнометрическим методом пробу необходимо термостатировать. В простейших случаях плотность жидкостей может быть приближённо определена с помощью ареометров. Этот метод находит практическое применение, например, при определении плотности серной и азотной кислот. Однако для измерения плотности ареометром требуются большие количества жидкости, тогда как при измерении пикнометрическим методом достаточно и небольшого количества вещества.

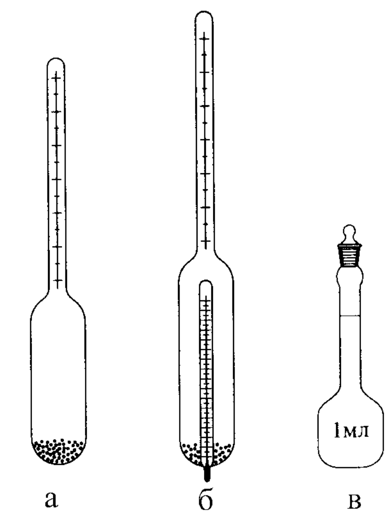


Рис. 1.4. Приборы для определения плотности: а – ареометр, б – ареометр с впаянным термометром, в – пикнометр

1.4. Показатель преломления

Показатель преломления – важная константа, позволяющая определить степень чистоты вещества, уточнить его химическую природу, а также определить концентрацию растворов.

При пересечении лучом света границы раздела двух прозрачных сред направление луча изменяется, происходит преломление луча. Это явление носит название *рефракции*, то есть преломление света. Угол α, образованный направлением падающего луча света с нормалью (рис. 1.5), называется углом падения, а угол β, образованный направлением преломлённого луча с продолжением этой нормали – углом преломления.

- Согласно закону преломления света, для оптически однородных сред отношение синусов углов падения и преломления есть величина по-

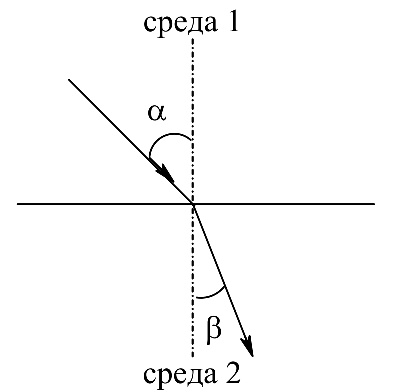


Рис. 1.5. Преломление света на границе двух сред

стоянная, называемая *показателем преломления* или *коэффициентом преломления n*:

$$n = \sin\alpha \ / \sin\beta$$

Показателем преломления называют также отношение скорости распространения света в воздухе к скорости распространения света в испытуемом веществе.

Совокупность методов физико-химического исследования жидкостей, минералов и растворов, основанных на измерении их показателей преломления, называется *рефрактометрией*. Основными достоинствами рефрактометрии являются быстрота измерений, малый расход вещества и высокая точность (около 0,01%). Приборы, служащие для измерений показателя преломления, называются рефрактометрами.

Наибольшее распространение получил метод определения показателя преломления, по предельному углу преломления или полного внутреннего отражения.

Когда луч света попадает из среды 1 с показателем преломления n_1 в среду 2 с показателем преломления n_2, то между углом падения α и углом преломления β существует зависимость:

$$\sin\alpha \ / \sin\beta = n_1 / n_2 \quad \text{или} \quad n_1 \sin\alpha = n_2 \sin\beta$$

Если среда 1 оптически плотнее среды 2, то угол падения луча *а* меньше угла преломления (рис. 1.6). Если угол падения приближается к своему предельному значению 90°, то и угол преломления может стать 90°. В этом случае луч *в* не проходит во вторую среду, а скользит по поверхности раздела фаз. При дальнейшем увеличении угла падения луч *с* отражается от среды 2. Это явление называется полным внутренним отражением, а угол падения, при котором оно наступает – предельным углом падения γ. В этом случае последнее уравнение приобретает вид:

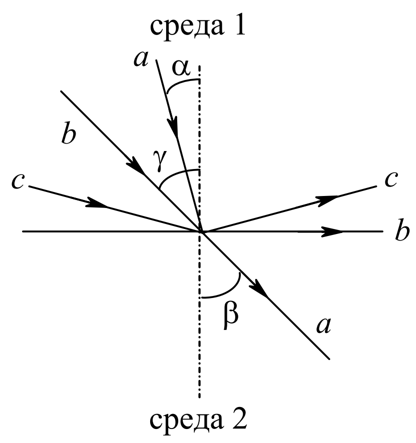


Рис. 1.6. Полное внутреннее отражение света

$$n_2 \sin 90 = n_1 \sin \gamma$$

Так как $\sin 90 = 1$, то $\quad n_2 = n_1 \sin \gamma$

Если показатель преломления одной среды n_1 известен, то достаточно измерить предельный угол γ, чтобы определить показатель преломления анализируемой среды n_2.

Важной деталью рефрактометров, основанных на определении предельного угла, является измерительная призма из оптического стекла с точно известным показателем преломления, поэтому каждый рефрактометр пригоден для измерения показателей преломления только в определённом диапазоне их значений.

При рассматривании вышедших из измерительной призмы лучей, близких к предельному, поле зрения трубы рефрактометра оказывается разделенным на освещённую и тёмную части, граница между которыми соответствует предельному лучу.

Показатель преломления зависит от длины волны излучения. Лучи разных длин волн преломляются по-разному. Зависимость показателя преломления света в веществе от длины волны света называют дисперсией света, или рефракционной дисперсией. В качестве меры дисперсии принята разность показателей преломления для спектральных линий водорода *C* (653,3 нм) и *F* (486,1 нм), охватывающих среднюю часть видимого спектра, называемую средней дисперсией (n_F - n_C).

Для определения показателя преломления как константы вещества используется монохроматический свет. Поэтому в рефрактометрах устанавливаются также призмы для компенсации различия в длине волны. Благодаря этому можно определять показатель преломления при длине волны жёлтой линии спектра натрия *D* (589,3 нм), проводя измерения с использованием в качестве источников освещения дневного света или света лампы накаливания. Длину волны (или спектральную линию) отмечают при значении показателя преломления нижним индексом – n_D.

Показатель преломления сильно зависит от температуры. Влияние температуры на преломление света в веществе определяется двумя факторами: изменением числа частиц вещества в единице объёма и зависимостью поляризуемости от температуры.

Показатель преломления органических жидкостей с ростом температуры на 1°С падает на $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$. Поэтому, чтобы можно было делать измерения с точностью до четвёртого десятичного знака, жидкие образцы необходимо термостатировать с точностью до ±0,2°С.

Температура, при которой производилось измерение показателя преломления, указывается при его значении верхним индексом (например, n_D^{20}, n_D^{25}).

Показатель преломления зависит от концентрации растворов. Поэтому рефрактометрию используют также для определения концентрации растворов, для контроля процессов разделения (например, можно контролировать перегонку), в аналитических целях. Показатель преломления бинарной смеси зависит от концентрации компонентов, которую можно вычислить, пользуясь формулами:

$$x = (n - n_0) / F,$$

где x – массовая доля вещества в растворе; n – показатель преломления раствора; n_0- показатель преломления стандартного растворителя раствора при той же температуре; F – фактор, равный величине прироста показателя преломления при увеличении концентрации на 1% (устанавливается экспериментально).

В случае отклонения от линейной зависимости и для точных определений концентраций необходимо строить калибровочную кривую в координатах «концентрация – показатель преломления».

Если разница в показателях преломления составляющих раствор компонентов равна примерно 0,1, то точность определения концентрации рефрактометрическим методом может составить сотые доли процента.

Значение показателя преломления используется в органической химии для нахождения величины молекулярной рефракции M_R вещества, которая является его константой, не зависящей от температуры.

Зная показатель преломления вещества n_D^t и его плотность d_4^t, молекулярную рефракцию M_R рассчитывают по уравнению Лорентца – Лоренца:

$$M_R = (n^2-1)\, M / (n^2+2)\, d = 3/4\, \pi N_L\, \alpha$$

где M – молекулярная масса вещества; N_L – число Лошмидта; α - электронная поляризуемость молекулы.

Молекулярная рефракция позволяет сделать ряд предположений о строении молекулы, она прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекулы.

Техника эксперимента. Определение показателя преломления проводится с помощью рефрактометра типа ИРФ-454 (рис. 1.7).

Работу на рефрактометре проводят в следующем порядке:

1. Рефрактометр устанавливают так, чтобы свет падал на окно осветительной призмы (при открытой заслонке 14). Источником света может служить электролампа или дневной свет.

2. На чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой, не касаясь поверхности, наносят несколько капель жидкости.

3. Опускают осветительную призму и прижимают ее крючком 4.

4. Устанавливают окуляр на отчетливую видимость перекрестия, поворотом зеркала 11 добиваются наилучшей освещенности шкалы.

5. Вращением маховика 16 вводят границу светотени в поле зрения окуляра. Вращают маховик 17 до исчезновения радужной окраски граничной линии.

6. Маховиком 16 наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале снимают отсчет. Индексом для отсчета служит неподвижный вертикальный штрих призмы 10. Цена деления шкалы $5 \cdot 10^{-4}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, десятитысячные доли оценивают на глаз.

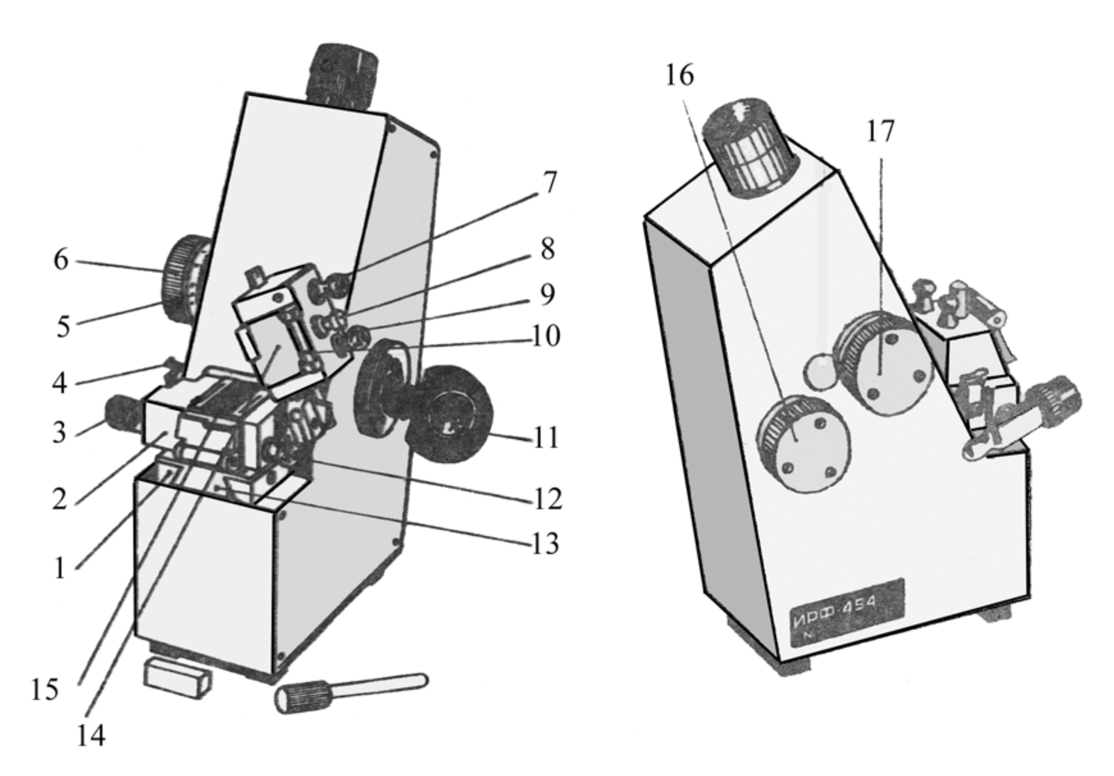


Рис. 1.7. Рефрактометр ИРФ 454
1 – направляющая, 2 – блок рефрактометрический, 3 – штуцер, 4 – крючок, 5 – шкала, 6 – нониус, 7 – штуцер, 8 – рукоятка, 9 – штуцер, 10 – шарнир, 11 – зеркало, 12 – штуцер, 13 – направляющая, 14 – заслонка, 15 – зеркало, 16, 17- маховики

Контрольные вопросы

1. Что называется температурой плавления? Какие методы и приборы используют для ее определения?

2. Что такое проба смешения? Для чего ее используют?

3. Как определяют температуру плавления гигроскопичных и возгоняющихся веществ?

4. Объясните физический смысл понятия «температура кипения». Какие методы используют для определения температуры кипения веществ?

5. Что такое плотность вещества? Как ее определяют? Как эта величина зависит от температуры?

6. Что такое показатель преломления? Какие приборы применяют при его определении?

2. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

2.1. Перегонка

- *Перегонка* (*дистилляция*) – это процесс, в ходе которого перегоняемое вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют в виде дистиллята. Разделение смеси путем перегонки основано на различии состава жидкости и пара.

Этот метод применим при условии термической устойчивости перегоняемого вещества, т.е. вещество не должно разлагаться в процессе перегонки.

С помощью перегонки можно:

- разделить смесь жидкостей с различными температурами кипения,
- отделить жидкое вещество от растворенных в нем твердых или смолообразных примесей,
- отогнать летучий растворитель от очищаемого вещества.

В зависимости от свойств разделяемых веществ перегонку проводят в различных условиях:

- при атмосферном давлении,
- в вакууме,
- с водяным паром.

Исходя из различий в температурах кипения компонентов смеси, применяют простую (прямоточную) или фракционную (противоточную) перегонку, как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

2.1.1. Простая перегонка при атмосферном давлении

Простая перегонка широко применяется для отгонки органических растворителей от нелетучих примесей или разделения смеси жидких веществ, сильно отличающихся друг от друга по своим температурам кипения. Удовлетворительное разделение возможно при условии, что разница в температурах кипения перегоняемых жидкостей составляет не менее 80°С.

На рис. 2.1 представлен прибор для простой перегонки, состоящий из перегонной колбы, насадки Вюрца, снабженной термометром, холодильника, алонжа и приемника.

При простой перегонке пары кипящей жидкости из перегонной колбы поступают в холодильник, где превращаются в конденсат. В этом процессе пары и конденсат перемещаются в одном направлении, поэтому такую перегонку называют прямоточной. Разделение смеси жидкостей может происходить только на стадии испарения.

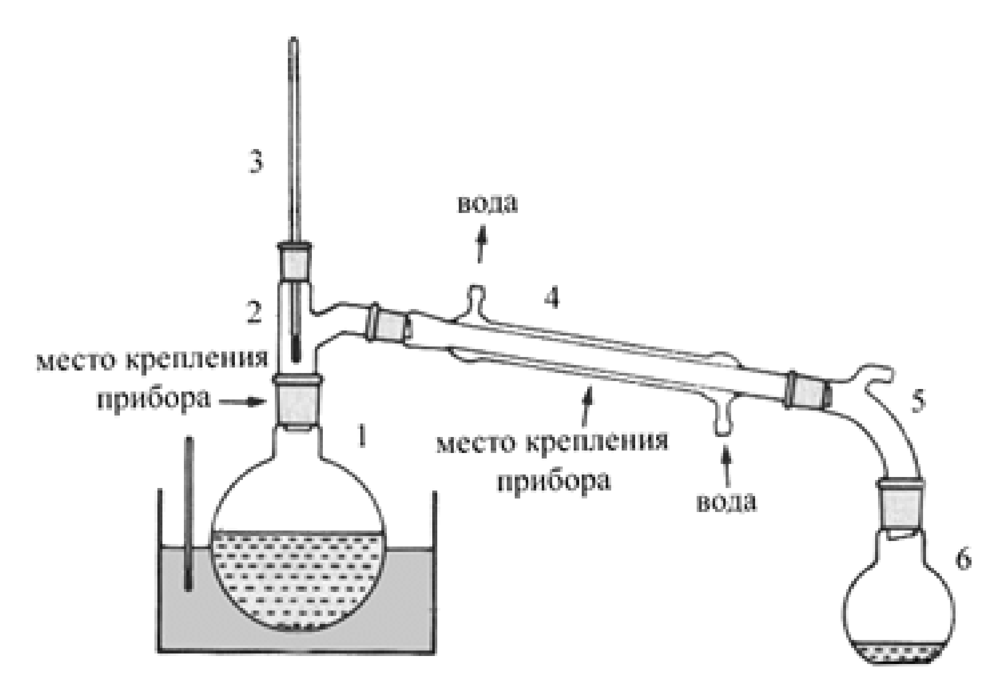


Рис. 2.1. Установка для простой перегонки
1 – перегонная колба, 2 – насадка Вюрца, 3, 7 – термометры, 4 – холодильник Либиха, 5 – алонж, 6 – приемная колба, 8 – баня.

Перегонные колбы. В качестве перегонной колбы можно использовать колбу Вюрца, колбу Кляйзена и т.п. или любую круглодонную колбу на шлифе с насадкой Вюрца или насадкой Кляйзена (рис. 2.2).

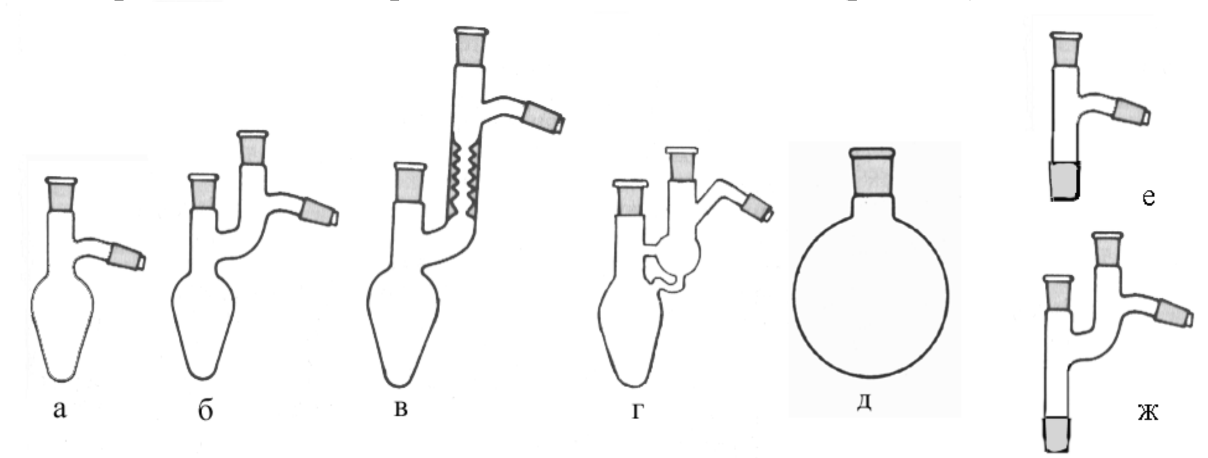


Рис. 2.2. Перегонные колбы и насадки
а – грушевидная колба Вюрца, б – колба Кляйзена, в – колба Кляйзена с колонкой Вигре, г – колба Арбузова, д – круглодонная колба, е – насадка Вюрца, ж – насадка Кляйзена

Для перегонки низкокипящих жидкостей берут колбу с высоко припаянной трубкой для отвода паров, а в случае высококипящих веществ – с низко припаянной. Большие объемы жидкости обычно перегоняют в круглодонных колбах, а образцы объемом до 50 мл – в грушевидных, во избежание перегрева. Перегонную колбу нужно заполнять не более чем на 2/3,

так как жидкости при нагревании расширяются, их объем увеличивается и возможен переброс неочищенного вещества в приемник.

Холодильники. При сборке установки для перегонки применяют *прямой* (*нисходящий)* холодильник (рис. 2.3), из которого конденсат не попадает обратно в перегонную колбу, а направляется в приёмник. Если температура кипения перегоняемой жидкости ниже 120-130°С, то в качестве прямого холодильника используют холодильник с водяной рубашкой (холодильник Либиха, рис 2.3, а), в которую противотоком подается водопроводная вода. Если температура перегоняемого вещества выше 120-130°С, то внутренняя трубка водяного холодильника вследствие большой разности температур на её внешней и внутренней поверхности может треснуть. Поэтому при перегонке жидкостей, температура которых выше 120-130°С применяется воздушный холодильник, представляющий собой обычную стеклянную трубку диаметром 12-16 мм (рис. 2.3, в). Длина холодильника должна быть такой, чтобы была обеспечена полная конденсация паров. Чем ниже температура кипения жидкости, тем больше должна быть длина холодильника. Для низкокипящих жидкостей более эффективны холодильники с двойной рубашкой охлаждения (рис. 2.3, б).

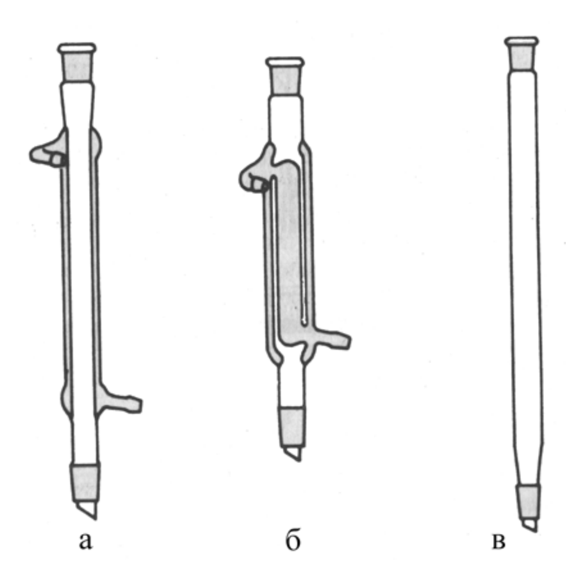


Рис. 2.3. Нисходящие холодильники
а – холодильник Либиха, б – с двойной рубашкой охлаждения (холодильник Девиса), в – воздушный холодильник

Алонжи. Холодильник и приемник для сбора дистиллята соединяют при помощи алонжа (рис. 2.4). Алонж необходим для обеспечения контакта с атмосферой внутреннего пространства прибора (все остальные части установки должны быть соединены герметично). Нельзя нагревать замкнутую систему, так как из-за повышения давления паров внутри прибора может произойти взрыв. Если перегоняемое вещество гигроскопично или разлагается влагой воздуха, то применяется алонж на шлифе, снабженный тубусом, к которому присоединяют трубку с осушителем (например, безводным хлоридом кальция).

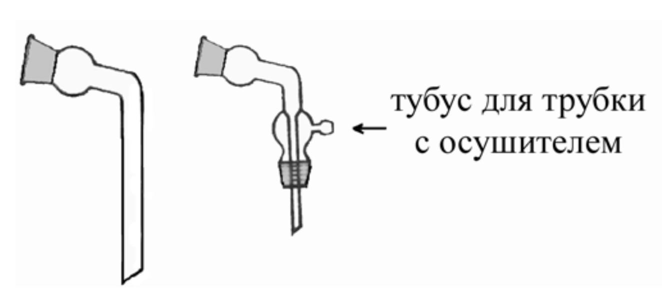


Рис. 2.4. Алонжи

Приемники. В качестве приёмников применяют плоскодонные, круглодонные или конические колбы. Если в процессе перегонки необходимо измерять объем дистиллята, в качестве приемника можно использовать мерный цилиндр. Приёмник, предназначенный для сбора легко испаряющихся жидкостей, обычно помещают в баню со льдом.

Техника эксперимента. Помещённую в колбу 1 жидкость (рис. 2.1) нагревают до кипения, используя в качестве источника тепла один из видов жидкостных бань (8) (водяная, масляная, металлическая или воздушная), для равномерного нагрева и во избежание перегрева. Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, её горючести и взрывоопасности. Для наблюдения за температурой бани используют термометр (7), погруженный в теплоноситель. Температура бани не должна превышать температуру перегоняемого вещества более чем на 25-30 °С. Пары поднимаются в насадку Вюрца (2) и омывают шарик термометра (3), с помощью которого следят за температурой паров. Термометр 3 должен быть установлен таким образом, чтобы верхний край ртутного шарика располагался на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки в шейке насадки Вюрца, где он полностью омывается парами перегоняемого вещества. Затем пары попадают в холодильник (4), из которого конденсат через алонж (5) стекает в приёмник (6).

Следует строго следить за тем, чтобы внутреннее пространство приборов, не предназначенных для работы при пониженном давлении, всегда было соединено с атмосферой.

Большое влияние на характер кипения жидкости оказывает растворенный в ней воздух. Еще около 200 лет назад физик де Люк высказал предположение, что кипение жидкости происходит потому, что пузырьки пара образуются вокруг мельчайших пузырьков воздуха, растворенного в жидкости. Если эти пузырьки удалить тем или иным путем, то воду можно нагреть до 130 °С при обычном давлении и она не закипит, а если кипение и начнется, то будет сопровождаться сильными толчками.

Для предотвращения перегрева и связанных с ним задержки кипения и толчков в жидкость перед перегонкой вносят кусочки пористого твердого материала размером со спичечную головку: кирпича, неглазурованного фарфора, пемзы. У поверхности этих материалов начинается образование пузырьков пара, и кипение будет происходить равномерно при соответствующей температуре. Это объясняется тем, что на поверхности пористых тел находится воздух.

Такие материалы, вводимые для облегчения кипения, называют *«кипелками»*. Их можно использовать только один раз. Если перегонка прерывается и содержимое колбы охлаждается, поры «кипелок» заполняются жидкостью. «Кипелки» становятся неактивными и должны быть заменены новыми. Если вы забыли в начале перегонки бросить в колбу «кипелки», то ошибку можно исправить только после того, как жидкость охладится не

менее чем на 10°С ниже температуры кипения перегоняемого вещества. При добавлении «кипелок» в горячую жидкость может произойти бурное вскипание, которое может сопровождаться выбросом жидкости из колбы.

Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течение секунды в приёмник попадало не более 1-2 капель дистиллята. Практически чистыми веществами считают вещества, перегоняющиеся в интервале 1-2 °С. Если жидкость содержит небольшое количество легколетучих примесей, то они предшествуют основной фракции в виде так называемого предгона. Предгон собирают в отдельный приёмник до тех пор, пока не установится постоянная температура кипения, а капли дистиллята станут прозрачными. Если температура перегонки поднимается задолго до её конца, несмотря на сохранившуюся постоянную скорость падения капель в приёмник, то следует ещё раз сменить приёмник и собрать так называемую хвостовую фракцию.

Если в процессе перегонки собирать все фракции дистиллята в мерный цилиндр, записывая значения температуры через равные объемы отогнанной жидкости, то по результатам таких измерений можно построить кривую перегонки, изображенную на рис. 2.5. На графике отрезок *a* соответствует предгону, отрезок *b* – основной фракции, отрезок *c* – хвостовой фракции. Если отрезок *b* продлить до оси ординат, точка пересечения будет соответствовать температуре кипения жидкости.

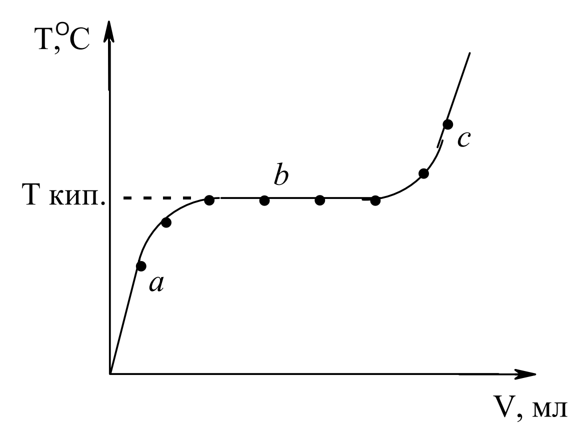


Рис. 2.5. Кривая перегонки

Нельзя усиливать нагревание к концу перегонки, а наоборот, следует даже немного ослабить его, чтобы избежать накаливания стенок колбы и перегрева паров. Чрезмерное нагревание при перегонке и усиление нагревания к концу перегонки часто приводят к тому, что даже чистое вещество перегоняется в интервале нескольких градусов.

Перегонку нельзя проводить досуха, так как капли конденсата, попадая на сухое раскаленное стекло, могут вызвать его растрескивание. Процесс прекращают, когда в перегонной колбе останется 1-2% от общего объема перегоняемой жидкости, иначе колба может лопнуть или ее будет трудно отмыть от смолистого остатка.

2.1.2. Простая перегонка в вакууме

Некоторые органические вещества нельзя перегонять при атмосферном давлении, так как при этом они частично или полностью разлагаются. Другие имеют слишком высокие температуры кипения, затрудняющие пе-

регонку. В подобных случаях следует проводить перегонку при пониженном давлении, так как в вакууме давление пара становится равным внешнему при более низкой температуре.

Для создания вакуума применяются водоструйные и масляные насосы. Водоструйные насосы прикрепляют к водопроводному крану при помощи куска толстостенного резинового шланга и закрепляют хомутами. Внутренняя часть водоструйного насоса (рис. 2.6) состоит из двух вставленных одна в другую стеклянных трубок различного диаметра. Верхняя трубка сужается в нижней части, вода проходит через нее очень тонкой струей с большой скоростью, увлекая за собой молекулы воздуха и создавая разрежение во внешней камере. При хорошем напоре водоструйные насосы создают вакуум до 10-20 мм рт. ст.

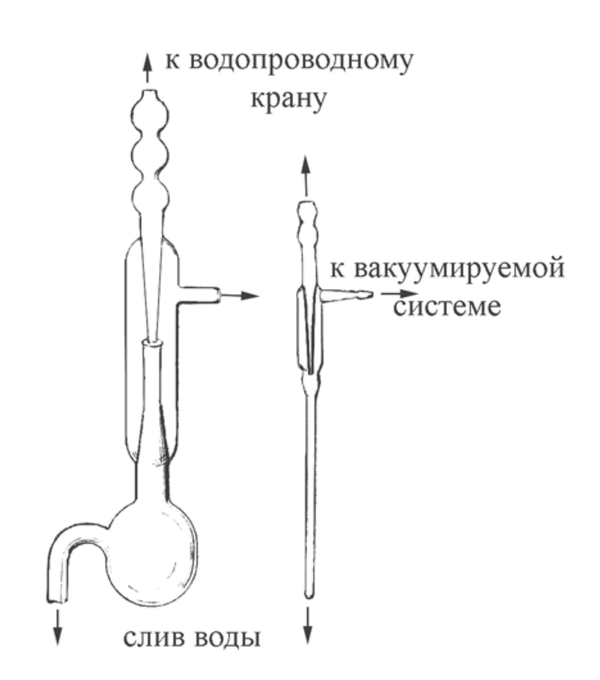


Рис. 2.6. Водоструйные насосы

Водоструйные насосы изготавливают из стекла, нержавеющей стали или тефлона.

Для приблизительной оценки температуры кипения при пониженном давлении можно использовать следующее эмпирическое правило: при уменьшении внешнего давления вдвое, температура кипения понижается примерно на 15 °C. Так, вещество с температурой кипения 200 °C при давлении 760 мм рт. ст. при 380 мм рт. ст. будет кипеть около 185 °C.

Чтобы составить представление о соответствии наблюдаемой температуры кипения перегоняемого при любом остаточном давлении вещества с литературными данными, можно использовать номограмму, представленную на рис. 2.7. Для этого надо наложить на рисунок короткую линейку так, чтобы она пересекла правую шкалу в точке, соответствующей наблюдаемому при перегонке давлению, а

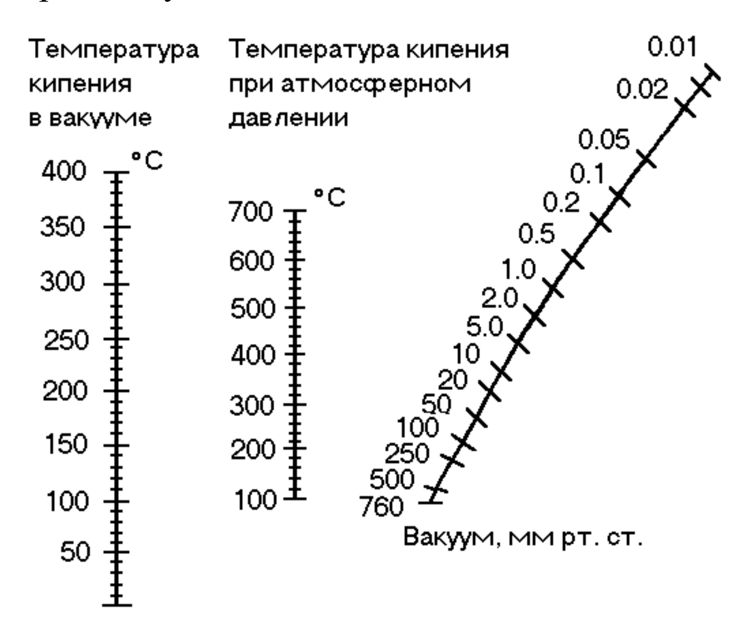


Рис. 2.7. Номограмма давление – температура кипения жидкости.

среднюю шкалу – в точке, соответствующей температуре кипения перегоняемой жидкости при атмосферном давлении. Тогда точка пересечения этой линейки с левой шкалой будет примерно соответствовать температуре кипения жидкости при достигнутом в приборе вакууме.

Установка для вакуумной перегонки имеет несколько важных отличий от установки для перегонки при атмосферном давлении (рис. 2.8).

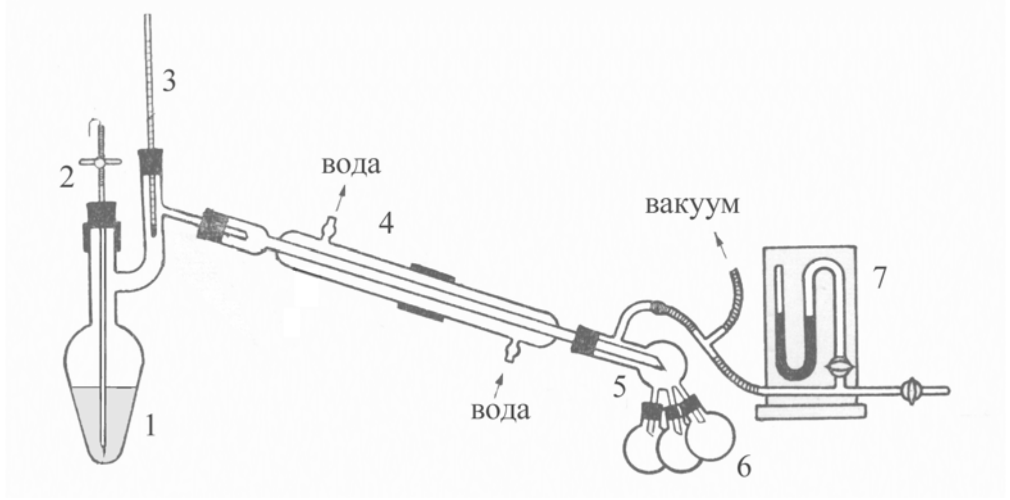


Рис 2.8. Установка для вакуумной перегонки
1 – грушевидная колба Кляйзена, 2 – капилляр и шланг с зажимом и проволокой, 3 – термометр, 4 – холодильник, 5 – алонж «паук», 6 – приемники дистиллята, 7 – ртутный манометр

Перегонные колбы снабжают двугорлой насадкой Кляйзена, одно горло которой предназначено для термометра, а другое для капилляра, через который пропускают воздух или инертный газ, когда система находится под вакуумом. Капилляр необходим, чтобы добиться равномерного кипения жидкости, без толчков и перебросов. Количество воздуха, поступающего в колбу через капилляр, можно регулировать при помощи зажима на куске шланга, насаженном на верхний конец капилляра. В шланг должен быть вставлен кусочек тонкой проволоки, которая препятствует его слипанию при вакуумировании системы и обеспечивает таким образом бесперебойное поступление воздуха в колбу.

При выборе холодильника руководствуются теми же соображениями, что и при перегонке при атмосферном давлении. Для того чтобы в процессе вакуум–перегонки можно было отбирать отдельные фракции, используют разные модификации алонжей (рис. 2.9). Наиболее простые, так называемые «пауки», изображены на рис. 2.9, а.

Вместо «паука» используют также форштос Аншютца-Тиле (рис. 2.9, б), который позволяет сменить приёмники, не нарушая вакуума в приборе и не прерывая перегонки. Эта насадка применяется при перегонке больших по объему фракций.

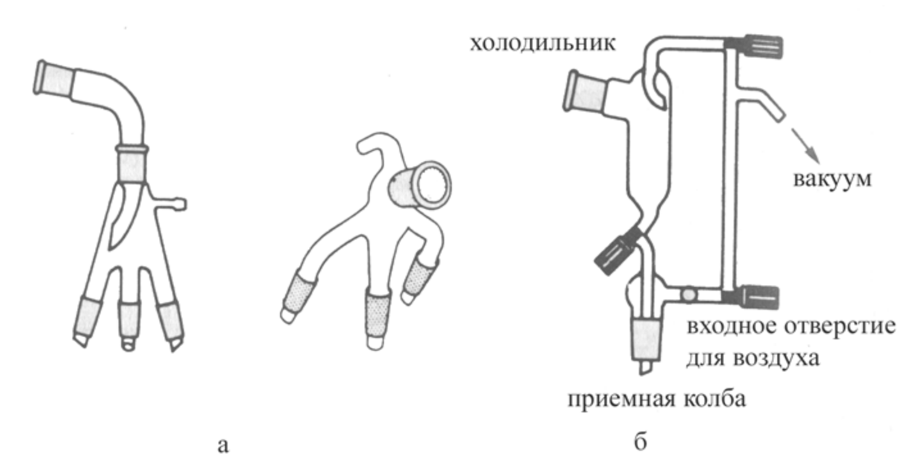


Рис. 2.9. Алонжи для вакуумной перегонки
а – алонжи типа «паук», б - форштос Аншютца-Тиле

Перегонные колбы, а также колбы, служащие для сбора дистиллята, должны быть только круглодонными или грушевидными. Нельзя применять плоскодонные колбы при сборке вакуумной установки, они не выдерживают внешнего давления.

Техника эксперимента. Сначала установку для перегонки в вакууме проверяют на герметичность, затем загружают перегонную колбу, заполняя не более чем на половину. Водоструйный насос (или вакуумный насос) подключают через тубус алонжа, между алонжем и насосом помещают манометр и предохранительную склянку. Перегонную колбу нагревают на водяной, масляной, или металлической бане со сплавом Вуда (состоит из кадмия, свинца, висмута и олова, имеет т. пл. 65,5 °С, можно нагревать до 250 °С). Вакуум-перегонку ведут с той же скоростью, как и при атмосферном давлении.

Перегонку веществ, разлагающихся в присутствии воздуха или реагирующих с ним, проводят в атмосфере инертного газа. В этом случае капилляр присоединяют к системе, наполненной инертным газом.

Перегонку нельзя продолжать досуха. Заканчивают ее в тот момент, когда температура кипения окажется на 2-3° выше той, при которой проходила основная фракция. Это повышение температуры связано с перегревом паров. После окончания перегонки нужно дать прибору остыть и только после этого сначала аккуратно открыть зажим на шланге капилляра, затем плавно открыть кран выхода в атмосферу и только после этого отсоединить шланг вакуумного насоса и выключить насос. Доступ атмосферного воздуха в систему надо открывать постепенно, чтобы не было напора воздуха на ртуть, так как трубка манометра может разбиться под ударом ртути.

Вакуум-перегонку ведут в защитных очках или с защитным щитком. Запрещается при наличии вакуума в системе делать какие-либо исправления в перегонной установке.

2.1.3. Перегонка с водяным паром

В органической химии перегонку с водяным паром применяют для выделения, очистки, или разделения веществ, не смешивающихся или мало смешивающихся с водой. Этот процесс, являющийся совместной перегонкой с водой, заключается в пропускании струи пара через горячую смесь перегоняемого вещества и воды. Метод основан на том, что высококипящее вещество, обладающее летучестью, переносится с паром и вместе с ним конденсируется в холодильнике. Собранный в приемнике дистиллят в виде двух слоев несмешивающихся жидкостей разделяют затем в делительной воронке.

Давления паров несмешивающихся веществ независимы друг от друга, в противоположность тому, что наблюдается для растворимых друг в друге веществ. Общее давление паров P над смесью равно сумме давлений паров обоих компонентов. $P_А$ и $P_Б$ не зависит от соотношения компонентов:

$$P = P_А + P_Б$$

Температура кипения гетерогенной смеси достигается тогда, когда суммарное давление паров становится равным атмосферному.

При перегонке с паром смесь воды и высококипящего вещества закипает при температуре ниже точки кипения воды. Это позволяет очищать высококипящие вещества, чувствительные к нагреванию, не выдерживающие обычной перегонки.

Перегонка с водяным паром имеет большое значение при отделении летучих продуктов от смолистых примесей. Часто этот метод использую при выделении органических веществ из природных объектов, преимущественно тех, которые входят в состав эфирных масел.

Для того чтобы установить, летуче ли вещество с водяным паром, небольшое его количество надо нагреть в пробирке с двумя миллилитрами воды. Над этой пробиркой держат дно второй пробирки, в которую положен лед. Если конденсирующиеся на холодном дне второй пробирки капли мутные, то вещество летуче с водяным паром.

Вместо водяного пара можно применять и пары других веществ, обладающих следующими свойствами: малой взаимной растворимостью с выделяемым веществом, упругостью паров, близкой к парам воды, и низким молекулярным весом.

Техника эксперимента. Прибор для перегонки с водяным паром изображен на рис. 2.10. Он состоит из парообразователя (1), трубки (2), по которой пар поступает в перегонную колбу и холодильника. В качестве парообразователя может служить круглая или плоскодонная колба. Для получения большого количества водяного пара применяют металлические колбы и сосуды с водомерной трубкой. Парообразователь должен быть снабжен доходящей почти до самого дна предохранительной трубкой, через которую при охлаждении парообразователя может поступать воздух.

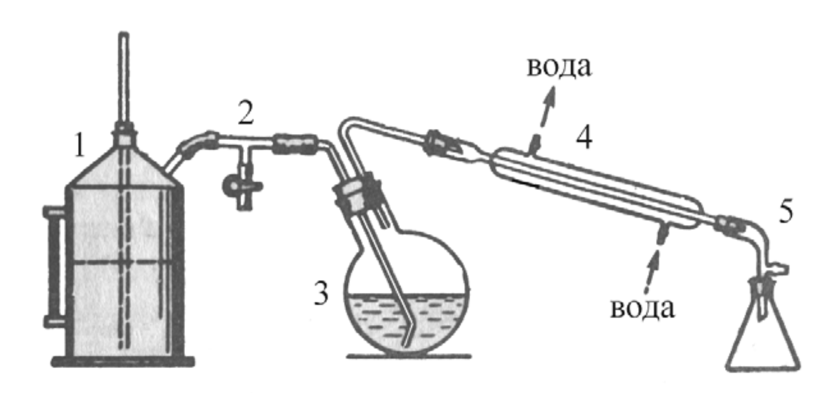


Рис. 2.10. Прибор для перегонки с водяным паром
1 – парообразователь, 2 – соединительная трубка, 3 – перегонная колба,
4 – холодильник, 5 – алонж, 6 - приемник

Чтобы избежать значительного увеличения объема перегоняемой жидкости за счет конденсации водяных паров, между парообразователем и перегонной колбой иногда помещают водоотделитель.

В большинстве случаев для поддержания постоянного объема содержимого колбы перегонную колбу подогревают. Во избежание переброса перегоняемой жидкости в приемник, перегонную колбу следует располагать наклонно. Трубка, по которой пар поступает в колбу, должна доходить до самого ее дна, что позволяет наиболее экономно расходовать водяной пар. Для равномерного распределения водяного пара в перегоняемой жидкости к концу трубки присоединяют крупнопористый стеклянный фильтр.

При перегонке веществ с низкой упругостью паров применяют перегретый водяной пар. С насыщенным водяным паром такие вещества отгонялись бы слишком медленно. Для получения перегретого водяного пара между источником пара и перегонной колбой включают пароперегреватель, в качестве которого используют спиральную металлическую трубку (лучше всего медную). Перегретый пар поступает в перегонную колбу через металлическую трубку (резиновые шланги под действием перегретого пара выходят из строя).

Перегонку с водяным паром можно осуществить как при атмосферном давлении, так и в вакууме. В этом случае воду наливают непосредственно в перегонную колбу, которая одновременно служит и парообразователем.

При перегонке с водяным паром иногда образуются устойчивые эмульсии. В этом случае продукт можно выделить высаливанием или экстрагированием органическим растворителем.

Многие вещества при перегонке с водяным паром кристаллизуются в холодильнике. Кристаллы можно расплавить в процессе перегонки, прекращая временно подачу охлаждающей воды. Если температура плавления перегоняемого вещества выше температуры пара, то следует исполь-

зовать достаточно широкий холодильник, или же конденсировать пары в колбе, охлаждаемой снаружи водой. После окончания перегонки вещество извлекают из холодильника растворителем, в котором оно хорошо кристаллизуется.

О конце перегонки с водяным паром веществ, нерастворимых в воде, судят по отгону чистой воды, не содержащей маслообразных или твердых примесей.

2.1.4. Фракционная перегонка (ректификация)

Метод простой перегонки (раздел 2.1.1) неэффективен для разделения жидкостей с разницей в температурах кипения менее 80 °С. В этом случае пользуются методом *фракционной перегонки (ректификации),* основанном на многократном повторении процессов испарения и частичной конденсации паров смеси жидкостей, в результате чего происходит их разделение. Различают ректификации при атмосферном давлении и в вакууме (применяется для разделения высококипящих и термически нестойких жидкостей).

Аналогично поведению чистой жидкости, бинарная смесь двух полностью смешивающихся друг с другом жидкостей начинает кипеть при температуре, при которой общее давление паров обоих компонентов становится равным внешнему давлению. Общее давление паров над смесью равно сумме парциальных давлений паров каждого из компонентов. По закону Рауля парциальное давление одного из компонентов смеси зависит от мольной доли этого вещества в смеси.

Когда общее давление паров над смесью достигает 760 мм рт. ст., она начинает кипеть. Так как парциальное давление легколетучего компонента составляет большую часть общего давления, то первоначально конденсирующийся пар состоит в основном из летучего компонента и содержит лишь незначительное количество высококипящего вещества, которое накапливается в остатке. Однако это приводит к тому, что в соответствии с законом Рауля парциальное давление более высококипящего компонента повышается. По мере обогащения остатка этим веществом возрастает температура кипения, и его доля в парах увеличивается. Ход такой перегонки на примере смеси этанол-бутанол изображён на рис 2.11.

Эквимолярная смесь этанола и бутанола кипит примерно при 93 °С при атмосферном давлении (чистый этанол кипит при 78 °С, чистый бутанол при 117,5 °С). Нижняя кривая показывает зависимость температур кипения смесей этанол–бутанол от их состава (в мольных процентах). Верхняя кривая выражает соответствующие составы пара, определённые по закону Рауля. Перегонка происходит с постепенным повышением температуры кипения в соответствии с нижней кривой в направлении точки 1. Разделения такой смеси можно добиться, только многократно повторяя перегонку собранных фракций.

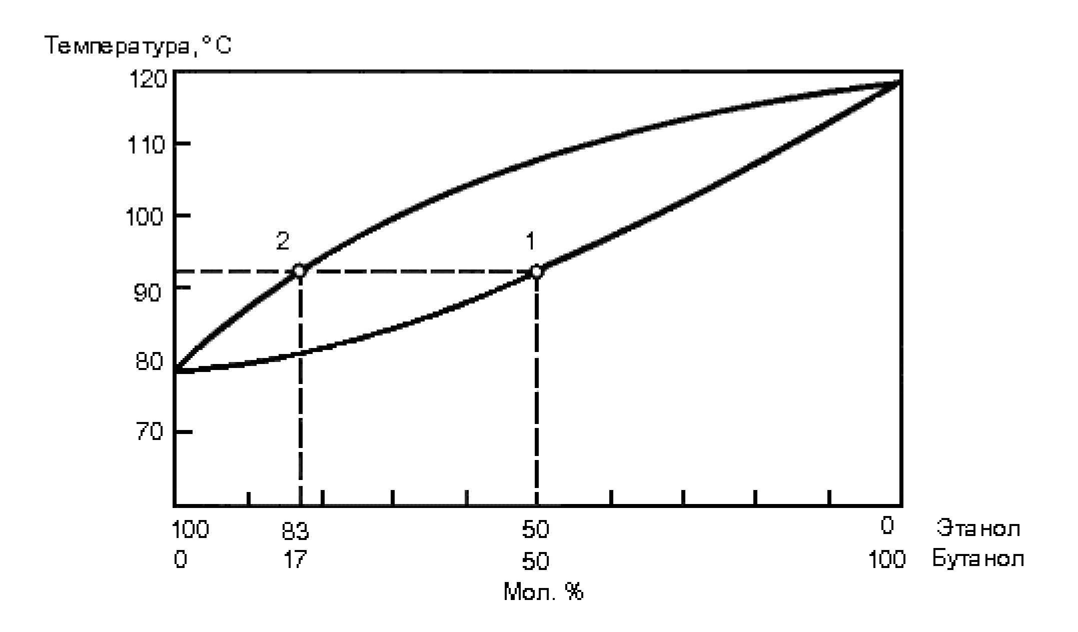


Рис. 2.11. Диаграмма кипения смеси этанол – бутанол.

Эффективность разделения можно заметно улучшить, используя метод фракционной перегонки (ректификации). Ректификацию проводят с использованием специальных колонок – *дефлегматоров*.

Для разгонки смеси двух жидкостей собирают прибор, представленный на рис. 2.12 («кипелки» помещают на дно колбы до сборки прибора).

Дефлегматор состоит из установленной над перегонной колбой вертикальной трубки (колонки), заполненной материалом с большой поверхностью, на которой происходит частичная конденсация пара. В дефлегматоре пар и конденсат (*флегма*) перемещаются в противоположных направлениях, то есть действие колонки основано на *принципе противотока*: пары, поднимающиеся вверх, извлекают из стекающей вниз флегмы легкокипящий компонент, а флегма извлекает из паров высококипящий компонент. Процесс повторяется многократно по всей высоте колонки. Такой вид перегонки называют *противоточной*. Необходимо, чтобы установился самый тесный контакт между поднимающимся паром и спускающимся конденсатом, который стекает в перегонную колбу. В этих условиях в дефлегматоре устанавливается рав-

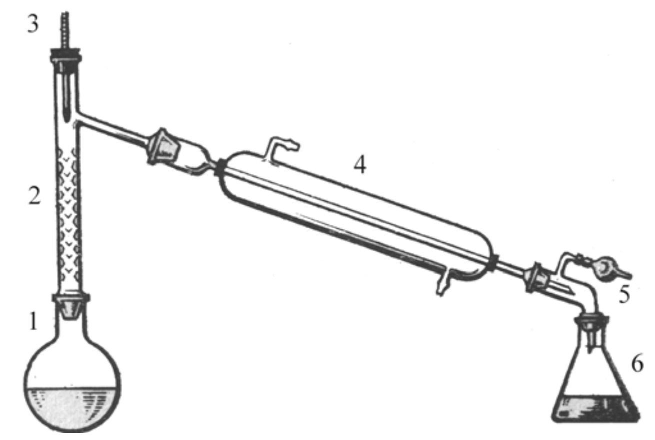


Рис. 2.12. Установка для ректификации
1 – перегонная колба, 2 – дефлегматор с насадкой Вюрца, 3 – термометр, 4 – холодильник Либиха, 5 – алонж, 6 – приемная колба

новесие, при котором пар в верхней части состоит главным образом из более летучего компонента. Эффективность процесса зависит от площади поверхности стекающей флегмы. В лучших случаях удается разделить жидкости, температуры кипения которых отличаются только на несколько градусов.

Дефлегматоры бывают нескольких типов (рис 2.13). К первому типу относят те колонки, в которых высокая площадь поверхности достигается путем заполнения цилиндрической трубки неплотным материалом, который называют «насадкой» (рис. 2.13, б). В качестве насадок используют стеклянные бусы, стеклянные или фарфоровые кольца (кольца Рашига), стеклянные и металлические спирали, короткие обрезки стеклянных трубок.

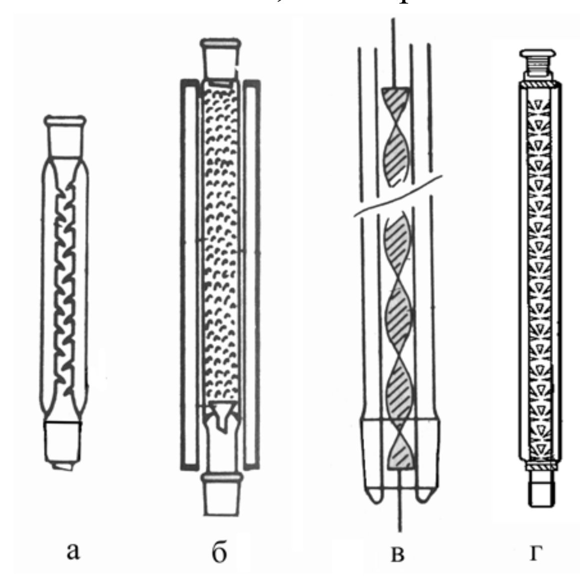


Рис. 2.13. Дефлегматоры
а – колонка Вигре, б – с насадкой,
в – с вращающейся лентой, г – елочный

В колонках второго типа имеются прокладки, сделанные из заранее отлитых сеток из нержавеющей стали.

Третий тип представлен колонками с относительно открытым внутренним пространством. К ним относят колонки Вигре, представляющие собой цельнопаяную стеклянную трубку с направленными вниз выступами (рис. 2.13, а), «ёлочные» дефлегматоры (рис. 2.13, г). Наиболее эффективными из них являются колонки из концентрических трубок, в таких колонках пар поднимается через узкое кольцевое пространство между двумя стенками, по которым стекает конденсат.

Существуют также колонки с вращающейся лентой, в которых конденсат и пары смешиваются при помощи быстро вращающейся скрученной ленты.

Ректификационная колонка должна быть термоизолирована, чтобы происходящие в ней процессы протекали в условиях, максимально приближённых к адиабатическим. При значительном внешнем охлаждении и перегревании стенок колонки правильная её работа невозможна. При дистилляции веществ с температурой кипения до 80 °С в качестве теплоизоляции можно обмотать колонку асбестовым шнуром, стекловатой, надеть на неё «рубашку» из пенопласта или поместить в стеклянную трубку, чтобы создать тем самым воздушную рубашку.

Тип колонки выбирают исходя из трудности разделения смеси. Чем ближе температуры кипения разделяемых жидкостей, тем более эффектив-

ной должна быть колонка, т.е. обладать большей площадью внутренней поверхности. Кроме того, надо учитывать количества перегоняемого продукта и величину давления, при котором должна проводиться перегонка. Количество каждого компонента, подлежащего выделению в чистом виде из исходной смеси, должно быть, по меньшей мере, в 10 раз больше рабочей ёмкости колонки. Для перегонки малых количеств веществ применяют колонки с возможно меньшей рабочей ёмкостью (полые трубки, колонки Вигре).

Однако не все жидкие смеси удается разделить на отдельные компоненты даже при использовании самых эффективных ректификационных колонок. Существуют *азеотропные смеси,* кипящие при постоянной температуре. Их нельзя разделить перегонкой, так как образующийся пар имеет тот же состав, что и жидкость. В этом случае говорят о положительных или отрицательных отклонениях от закона Рауля. На практике часто приходится сталкиваться с азеотропными смесями, образованными органической жидкостью и водой, например этанол (96%) – вода (4%). Отделение воды в таких случаях осуществляют при помощи осушающих веществ, таких как безводный хлорид или оксид кальция, сульфат натрия, гидроксид натрия или калия, оксид фосфора (V) и другие. Для обезвоживания этанола, например, используют кипячение над свежепрокаленным оксидом кальция в течение 6-8 часов, после чего спирт перегоняют, предохраняя от влаги воздуха осушительной трубкой с хлористым кальцием, присоединенной к тубусу алонжа.

Техника эксперимента. Колбу, наполненную разделяемой смесью на 2/3, нагревают на плитке (или бане, в зависимости от природы компонентов смеси) до кипения и устанавливают скорость перегонки 1-2 капли в секунду (рис. 2.12). При слишком быстрой перегонке пар попадает в холодильник, не успевая обогатиться легкокипящим компонентом, и поэтому разделение смеси становится невозможным. В ходе перегонки собирают несколько фракций, их число зависит от числа веществ в смеси. Температурный интервал сбора каждой фракции подбирают эмпирически.

В начале перегонки температура повышается до некоторого постоянного значения. Собранная до этой температуры фракция – предгон. Затем отгоняется фракция, кипящая при приблизительно постоянной температуре – 1-й компонент смеси. Когда большая часть легколетучего компонента перегонится, и температура паров начинает подниматься, собирают промежуточную фракцию. В зависимости от природы жидкостей и скорости перегонки в некоторых случаях может наблюдаться понижение температуры, в это время дистиллят в приемник не поступает, затем наблюдается скачкообразный рост температуры. С момента прекращения быстрого роста температуры до конца перегонки (приблизительно постоянная температура) собирают вторую основную фракцию и так далее. Перегонку прекращают, когда в перегонной колбе остаётся 1-2% жидкости.

В каждой из полученных фракций содержится смесь веществ, но первые фракции обогащены более летучим компонентом, а последние – менее летучим. Если физические константы полученных основных фракций сильно отличаются от справочных значений, надо провести повторную ректификацию отдельных порций, собирая дистиллят в более узком температурном интервале.

В процессе ректификации периодически (через каждые 2 мл собранного дистиллята) записывают наблюдаемую температуру кипения и затем составляют график: объём отгона – температура кипения. Пример кривой ректификации двухкомпонентной смеси представлен на рис. 2.14.

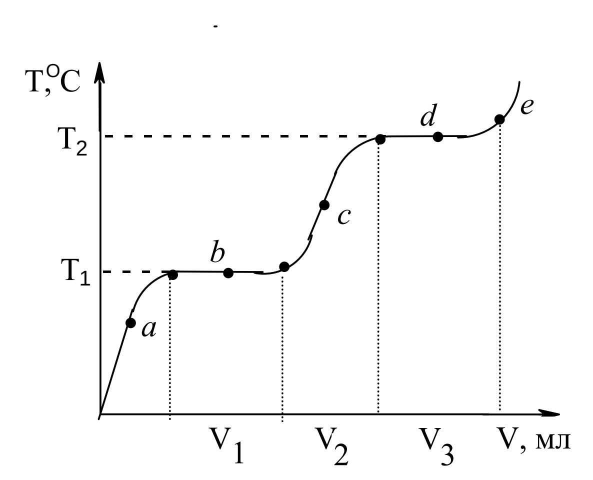


Рис. 2.14. Кривая ректификации двухкомпонентной смеси

Отрезок *a* на кривой соответствует предгону, отрезок *b* – первой фракции, отрезок *c* – промежуточной фракции, *d* – второй фракций, *e* – хвостовой фракции. Температура кипения компонентов определяется по ординатам горизонтальных участков полученной кривой разгонки (T_1 и T_2). Количественное соотношение компонентов в смеси определяется по объемам отогнанных фракций (V_1 и V_3).

Контрольные вопросы

1. Какой процесс называют простой перегонкой?

2. Какие типы колб вы знаете? Для чего их используют?

3. Почему перегонную колбу при перегонке при атмосферном давлении наполняют не более чем на 2/3, а при вакуум – перегонке – не более чем на 1/2?

4. От чего зависит характер кипения жидкости? Что такое «кипелки» и для чего их используют?

5. По каким принципам выбирают нисходящий холодильник?

6. Что такое ректификация? Чем этот процесс отличается от простой перегонки?

7. Объясните принцип действия дефлегматора. Какие типы дефлегматоров вы знаете? Почему дефлегматор надо изолировать от потерь тепла?

8. Что такое азеотропная смесь? Как отделить этанол от воды, если эти вещества образуют азеотроп?

9. В каких случаях применяют перегонку при пониженном давлении? Какие колбы используют при вакуумной перегонке? Почему?

10.Для чего используют перегонку с водяным паром? Какими свойствами должно обладать вещество, чтобы его можно было перегонять с водяным паром?

11.Жидкое органическое вещество разлагается выше 150 °С и кипит при атмосферном давлении при 174 °С. Какой вид перегонки нужно выбрать для его очистки?

12.Предложите метод очистки толуола от смолообразных примесей.

13.Как можно разделить смеси: а) ацетон и этилацетат, б) пентан и декан?

2.2. Кристаллизация

- *Кристаллизация* – это процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой фазы.

Кристаллизация и перекристаллизация вещества из раствора или расплава, а также кристаллизация из газовой фазы (сублимация, возгонка) широко применяются в лабораторной практике и в промышленности как эффективные методы очистки твердых соединений от примесей. В процессе органического синтеза образующиеся «сырые» (неочищенные) продукты могут выделяться в более или менее чистом виде при охлаждении реакционной смеси или после упаривания раствора, но требуют дальнейшей очистки, поэтому подвергаются перекристаллизации. Часто «сырой» продукт удаётся очистить только многократной перекристаллизацией, что приводит к большим потерям вещества. Поэтому желательна предварительная очистка вещества или использование другого метода очистки.

2.2.1. Перекристаллизации из раствора

Метод перекристаллизации из раствора основан на том, что растворимость твердых соединений в горячих растворителях намного выше, чем в холодных, а так же на различии в растворимости веществ в одном и том же растворителе. Перекристаллизация из раствора применяется в двух случа-

ях, когда неочищенное вещество содержит хорошо растворимые или, напротив, нерастворимые примеси.

Если растворимость примеси больше растворимости основного вещества, то после проведения перекристаллизации, основное вещество будет находиться в твердой фазе, а примесь – в маточном растворе.

Когда растворимость примеси меньше растворимости основного вещества, то при нагревании из неочищенного продукта готовят насыщенный раствор в подходящем растворителе, отфильтровывают горячий раствор от нерастворимых примесей, а затем охлаждают фильтрат. В итоге выпадают кристаллы, содержание примесей в которых меньше, чем в исходном веществе.

Иногда неочищенное вещество содержит примеси, которые растворимы в данном растворителе в очень небольшой степени и поэтому частично выпадают в осадок вместе с основным веществом. Тогда достаточно чистое вещество удается получить только путем многократной перекристаллизации (дробная кристаллизация).

Растворение – это физико-химический процесс взаимодействия газа, жидкости или твёрдого вещества с жидкостью (растворителем), в результате которого образуется раствор в виде прозрачной гомогенной жидкости. При этом под влиянием молекул жидкости происходит распределение растворяемого вещества по всему объему растворителя. Этот процесс протекает до известного предела насыщения. Раствор, который находится в равновесии с растворяемым веществом и содержит максимально возможное количество этого вещества при данной температуре, называется *насыщенным раствором*. В насыщенном растворе устанавливается динамическое равновесие, при котором в единицу времени столько молекул переходит в раствор, сколько выделяется из раствора. В насыщенном растворе при данной температуре содержится максимально возможное количество вещества. Концентрация насыщенного раствора служит мерой растворимости вещества при данных условиях. Предельная растворимость вещества при данной температуре характеризуется коэффициентом растворимости, который показывает число граммов вещества, растворяющегося в 100 г растворителя при данной температуре. В *ненасыщенном* растворе содержится меньше вещества, а в *пересыщенном* – больше, чем в насыщенном.

Впервые пересыщенные растворы получил Т.Е. Ловиц (1794 г). Это растворы, имеющие большую концентрацию растворенного вещества, чем насыщенный раствор при тех же условиях. Они могут быть получены медленным охлаждением насыщенных растворов. Пересыщенные растворы термодинамически неустойчивы. Введение в них кристалла растворенного вещества или перемешивание способствуют выпадению избытка вещества из раствора.

На скорость растворения влияет степень измельчения растворяемого вещества. С увеличением степени измельчения увеличивается поверхность контакта между жидкой и твёрдой фазами, что ускоряет процесс.

Выбор растворителя. Успех кристаллизации во многом зависит от правильного выбора растворителя. Растворитель, используемый для кристаллизации, должен обладать следующими свойствами:

а) быть химически инертным по отношению к очищаемому веществу как при комнатной температуре, так и при температуре кипения раствора;

б) растворимость вещества в выбранном растворителе должна значительно увеличиваться при нагревании, а при охлаждении - уменьшаться;

в) хорошо растворять примеси даже при пониженной температуре, либо практически не растворять их при кипении;

г) растворитель должен легко удаляться с поверхности кристаллов при промывании, либо при высушивании.

Для выбора растворителя пользуются справочными данными о растворимости очищаемого вещества или проводят подбор опытным путем. В пробирку помещают несколько крупинок вещества и добавляют 2-3 капли растворителя. Если вещество хорошо растворяется при комнатной температуре, то данный растворитель не подходит для очистки от растворимых примесей, но может быть использован для очистки от нерастворимых примесей. В случае, когда растворение при комнатной температуре идет плохо, пробирку осторожно нагревают до полного растворения пробы. Если после охлаждения выпадают кристаллы, то растворитель пригоден для перекристаллизации. Желательно, чтобы температура кипения растворителя была на 10–15 °С ниже температуры плавления вещества. В противном случае вещество может выделиться в виде масла (расплава). Вещество в итоге получается более грязным, чем до перекристаллизации. Это можно объяснить образованием двухфазной системы с большой поверхностью соприкосновения, в результате вещество будет извлекать из раствора примесь, так как коэффициент распределения примеси между растворителем и расплавленным веществом обычно оказывается в пользу расплавленного вещества. Если перекристаллизованное вещество очень низкоплавкое и не удаётся подобрать соответствующий растворитель, то растворение нужно вести при более низкой температуре и выделять вещество сильным охлаждением раствора.

Когда не удается подобрать индивидуальный растворитель, кристаллизацию проводят из смеси растворителей. Для составления смеси, как правило, выбирают два растворителя: «хороший» (хорошо растворяющий вещество) и «плохой» (не растворяющий). Очищаемое вещество растворяют при нагревании в «хорошем» растворителе, а затем уменьшают его растворимость, добавляя к горячему раствору по каплям «плохой» растворитель до появления неисчезающий мути. Растворители, используемые в смеси, должны хорошо смешиваться друг с другом. Обычно применяются

следующие смеси растворителей: спирт–вода; спирт–бензол; спирт–ледяная уксусная кислота; ацетон–вода; эфир–ацетон–бензол; хлороформ–петролейный эфир и др.

При выборе растворителя руководствуются эмпирическим правилом: «подобное растворяется в подобном» (углеводороды – в углеводородах, карбонильные соединения – в ацетоне и т.д.). Иными словами, для растворения веществ используются растворители с близкими или аналогичными химическими свойствами, также учитывается их полярность, характеризующаяся величиной диэлектрической постоянной ε (значения ε приводятся в справочной литературе), которая для различных растворителей колеблется в довольно широком интервале (для гексана $\varepsilon = 1{,}9$, для этанола $\varepsilon = 25$ и т.д.). Полярные вещества хорошо растворяются в полярных растворителях (высокое значение ε), а неполярные – в неполярных (низкое значение ε).

При выборе растворителя следует учитывать его температуру замерзания, возможность регенерации после перекристаллизации, токсичность и доступность.

Наиболее употребляемые растворители – вода, спирты, ацетон, диэтиловый эфир, диоксан, этилацетат, хлорсодержащие (хлороформ, четырёххлористый углерод, дихлорэтан, хлорбензол), сероуглерод. Часто в качестве растворителей применяют алифатические и ароматические углеводороды: петролейный эфир (смесь жидких алканов, в основном, C_5 и C_6 разветвленного строения), бензин (смесь жидких углеводородов, содержащих в молекулах в среднем от 5 до 9 атомов углерода), циклогексан, бензол, толуол, ксилолы. Из других часто используемых растворителей необходимо отметить нитробензол, ацетонитрил, формамид и растворители, обладающие оснóвными свойствами – пиридин и хинолин. Близкими по свойствам к диэтиловому эфиру являются тетрагидрофуран (ТГФ) и диоксан. Все растворители характеризуются определёнными физическими константами (температурой кипения, интервалом перегонки, плотностью, показателем преломления). Очищенные растворители, не содержащие воду, называются *абсолютными.*

Существуют различные способы очистки органических растворителей. Так, например, диэтиловый эфир абсолютируют многократным встряхиванием с концентрированным раствором хлористого кальция и последующей перегонкой над металлическим натрием. Эфир очень опасен в работе – легко воспламеняется, образует с воздухом взрывоопасные смеси.

Обезвоживание этанола – кипячение ректификата с окисидом кальция в течение нескольких часов. Этанол легко воспламеняется, образует с воздухом взрывоопасные смеси.

Стимулирование кристаллизации. Часто кристаллическое вещество не выделяется из раствора, даже при длительном охлаждении. Для ускоре-

ния процесса кристаллизации создают искусственные центры кристаллизации. При этом часто используют два приема.

1. Введение «затравки». Этот приём заключается в том, что в раствор вносят кристаллы того же вещества (затравку), т.е. искусственно создают центры кристаллизации. Если чистого вещества нет, можно смочить раствором стеклянную палочку и резко охладить её, поместив в пустую охлаждаемую снаружи пробирку. В тонкой плёнке жидкости на поверхности стеклянной палочки образуются кристаллы. Можно также оставить раствор на несколько дней при низкой температуре.

2. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда. Этот приём заключается в том, что берут неоплавленную стеклянную палочку, вносят её в раствор и осторожно потирают о стенки сосуда. При этом образуется мелкая стеклянная пыль, отдельные пылинки могут оказаться подходящими центрами кристаллизации. Такими же центрами кристаллизации могут оказаться и пылинки, содержащиеся в воздухе. Кристаллизация всегда начинается от стенок и от поверхности к центру, на твёрдых поверхностях или на границе раздела фаз. Электрическое и магнитное поля, ультразвук, иногда сильное охлаждение (например, в жидком азоте) – все это способствуют процессу кристаллизации.

Техника эксперимента. Перекристаллизация из раствора включает следующие основные стадии:

а) растворение вещества при нагревании;

б) горячее фильтрование для отделения нерастворимых примесей;

в) кристаллизация при охлаждении маточного раствора;

г) фильтрование под вакуумом.

Экспериментально перекристаллизацию осуществляют следующим образом: вещество помещают в колбу с обратным холодильником (рис. 2.15) и добавляют к нему растворитель в заведомо недостаточном количестве для полного растворения вещества и нагревают до кипения. Если растворителем является вода, обратный холодильник не нужен.

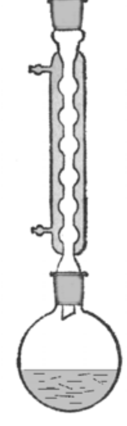


Рис. 2.15. Колба с обратным холодильником.

Через обратный холодильник порциями осторожно добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипячении все вещество полностью растворилось (т.е. готовится горячий насыщенный раствор). Нагревание ведут на водяной бане (в случае низкокипящего растворителя) или на других источниках нагрева (кроме открытого пламени).

Очистку от окрашенных примесей осуществляют в присутствии адсорбентов. Раствор кипятят в течение нескольких минут с активированным углем в количестве 1-2% от

количества перекристаллизовываемого вещества до обесцвечивания. Перед внесением активированного угля раствор немного охлаждают, так как из пор угля выделяется воздух, который может привести к сильному вспениванию раствора и выбросу жидкости. После добавления активированного угля смесь кипятят 5-10 мин с обратным холодильником, и горячий раствор быстро отфильтровывают на конической воронке или воронке для горячего фильтрования через складчатый фильтр в приёмник - это может быть колба или стакан (рис. 2.16).

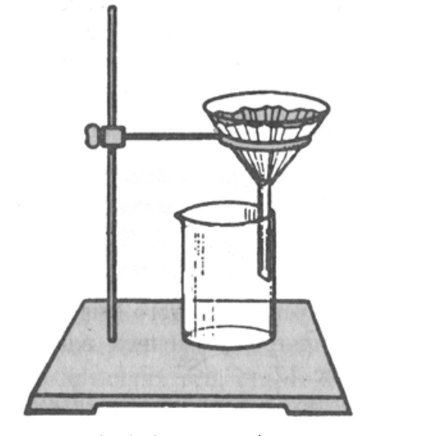


Рис. 2.16. Прибор для фильтрования – коническая воронка со складчатым фильтром.

Горячий фильтрат охлаждают. При медленном охлаждении получаются крупные кристаллы, при быстром – мелкие. И то и другое плохо, так как крупные кристаллы содержат в себе маточный раствор, а мелкие кристаллы адсорбируют на своей поверхности примеси из раствора. Лучше всего кристаллы среднего размера. Если кристаллы в данных условиях больше не выпадают, кристаллизация считается законченной. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают.

В тех случаях, когда фильтрование нужно провести быстро и если в обычных условиях оно вызывает затруднения, пользуются *фильтрованием под вакуумом*. Сущность его заключается в том, что в приемнике создают уменьшенное давление, вследствие чего жидкость фильтруется под давлением атмосферного воздуха. Чем больше разность между атмосферным давлением и давлением в приемнике, тем быстрее идет фильтрование.

Для фильтрования под вакуумом собирают установку, состоящую из фарфоровой воронки Бюхнера, колбы Бунзена и водоструйного вакуум–насоса (рис. 2.17).

Рис. 2.17. Фильтрование под вакуумом
1 – колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – водоструйный вакуум-насос; 4 – пористая перегородка.

Колба Бунзена представляет собой толстостенную (иначе при работе она может быть раздавлена атмосферным

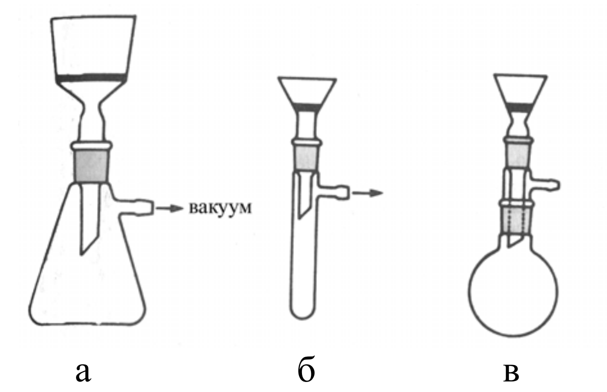
давлением) коническую колбу с боковым отверстием для соединения с водоструйным вакуум-насосом. Воронка Бюхнера отличается от обычных стеклянных воронок тем, что она имеет плоскую пористую перегородку, на которую укладывается бумажный фильтр.

Воронку Бюхнера вставляют на резиновой пробке в колбу Бунзена и включают водоструйный насос. На пористую перегородку воронки Бюхнера укладывают кружок фильтровальной бумаги, диаметр которого примерно на 1 мм меньше внутреннего диаметра воронки. Если нет готового фильтра подходящего размера, можно его вырезать из фильтровальной бумаги. Для этого нужно наложить лист фильтровальной бумаги на воронку и сверху слегка надавить ладонью, а затем обрезать ножницами по образовавшемуся отпечатку. Вырезанный фильтр примеряют и окончательно подгоняют до размеров внутренней части воронки.

Перед началом фильтрования фильтр, помещенный на пористую перегородку воронки Бюхнера, смачивают небольшим количеством того раствора, который предстоит фильтровать. При этом фильтр плотно прижимается к поверхности перегородки, что предотвращает попадание твердого вещества в фильтрат (и, следовательно, потерю его). Следует помнить, что смачивать фильтровальную бумагу водой можно только при фильтровании водных растворов. Если фильтр плотно прилегает к воронке, то слышится спокойный шумящий звук; в противном случае происходит подсос воздуха и слышится свистящий звук. Края неплотно прилегающего фильтра дополнительно смачивают и прижимают стеклянной палочкой к пористой перегородке до тех пор, пока свистящий звук не сменится спокойным шумом. После этого, не выключая насос, в воронку небольшими порциями наливают жидкость, подлежащую фильтрованию. В колбе Бунзена создается разрежение, и жидкость из воронки (под влиянием атмосферного давления) протекает в колбу. Новые порции жидкости добавляют в воронку периодически. Если осадок рыхлый, его уплотняют плоской стеклянной пробкой. Фильтрование заканчивается с прекращением выделения жидкости через воронку. Отсасывание продолжают еще некоторое время для подсушивания кристаллов, после этого аккуратно отсоединяют шланг водоструйного насоса от колбы Бунзена и выключают насос.

В зависимости от количества вещества установки для фильтрования под вакуумом могут иметь разную конструкцию. Для фильтрования малых количеств веществ используются воронки Хирша или Шотта с различной пористостью цельнопаяного стеклянного фильтра (рис. 2.18). Такие воронки применяют также в случае агрессивных по отношению к фильтровальной бумаге растворов, содержащих концентрированные кислоты, уксусный ангидрид и т.п.

Кристаллическое вещество из воронки переносят на чашку Петри и высушивают до постоянного веса.



а б в

Рис. 2.18. Приборы для фильтрования
а) колба Бунзена с воронкой Шотта;
б), в) приборы для фильтрования малых количеств веществ под вакуумом.

Низкоплавкие вещества сушат обычно на воздухе, термически устойчивые вещества можно сушить в сушильных шкафах, отрегулированных на температуру ниже температуры плавления вещества на 20–50 °С. Если вещества гигроскопичны, их высушивают обычно в эксикаторах, простых или вакуумных, заполненных хлористым кальцием, фосфорным ангидридом или едким натром.

Чистоту полученного продукта устанавливают по его температуре плавления в сравнении со справочными данными. Обычно процедуру перекристаллизации повторяют до достижения постоянной температуры плавления.

Дробная (фракционированная) кристаллизация. Это способ систематического и последовательного выделения отдельных фракций кристаллов. Основными приёмами дробной кристаллизации являются:

а) последовательная перекристаллизация;

б) постепенное удаление растворителя;

в) постепенное охлаждение;

г) дробное выделение из раствора.

Последовательная перекристаллизация – это многократная перекристаллизация вещества из чистого растворителя и использование каждого маточника как растворителя для перекристаллизации осадка, получаемого из предыдущего маточного раствора. Остальные способы дробной кристаллизации – это постепенное изменение степени насыщенности раствора, при котором получаются отдельные фракции кристаллов в порядке повышения их растворимости.

Изменения степени насыщенности раствора можно достигнуть постепенным удалением растворителя отгонкой с последующим охлаждением остатка или путём свободного испарения при стоянии на воздухе, или постепенным охлаждением раствора.

Иногда степень насыщенности раствора изменяют, добавляя растворитель, смешивающийся с изначально взятым растворителем, но обладающий плохой растворяющей способностью. После прибавления «плохого» растворителя смесь нагревают для растворения выпавшего осадка, который затем выкристаллизовывается при охлаждении.

Фракционированная (дробная) кристаллизация имеет большое значение, но для ее использования требуется отличное владение более простым методом перекристаллизации.

2.2.2. Кристаллизация из расплава

Органические вещества образуют не только пересыщенные растворы. Они также легко дают *переохлажденные расплавы.* Так, низкоплавкие вещества при температуре ниже их точек плавления довольно часто выделяются из растворов в виде маслянистых жидкостей. В этом случае раствор надо немного разбавить и очень медленно охладить (например, оставить охлаждаться в остывшей водяной бане). Кристаллизацию ускоряют трением стеклянной палочкой, растирая несколько капель вещества на шероховатой стеклянной пластинке или растирая их с легко летучим растворителем на часовом стекле. Температура для наилучшего образования зародышей кристаллов лежит примерно на 100 °С, а для наилучшего роста кристаллов на 50 °С ниже температуры плавления кристаллизующего соединения.

Одной из разновидностей перекристаллизации из расплава как метода очистки твердых веществ является *зонная плавка*. Если кристаллическое вещество нагревать, медленно перемещая зону расплава, то примеси будут концентрироваться в этой зоне и двигаться вместе с ней. При повторении этого процесса несколько раз все примеси сместятся к одному концу и в основной массе будет получено чистое вещество. Впервые зонную плавку провел Пфанн в 1952 году. Он твердое вещество поместил в лодочку и медленно проводил ее через очень узкую зону плавления, создаваемую специальной печкой. При этом примеси концентрировались в зоне плавления, тогда как в уже прошедшей через печь зоне выкристаллизовывалось достаточно чистое твердое вещество. Схема прибора для зонной плавки показана на рис. 2.19.

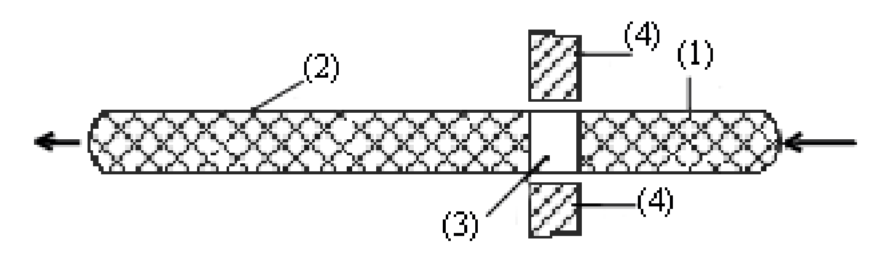


Рис. 2.19. Прибор для зонной плавки
(1) – кристаллическое неочищенное вещество, (2) – перекристаллизованное вещество, (3) – расплав, (4) – печь

Контрольные вопросы

1. Дайте определение перекристаллизации и растворения, что это за процессы?

2. Какие вы знаете наиболее употребляемые растворители?

3. Укажите основные требования, предъявляемые к растворителю при перекристаллизации.

4. Какими факторами определяется скорость кристаллизации?

5. Как можно ускорить процесс кристаллизации?

6. В каких единицах выражают растворимость вещества?

7. Почему нельзя использовать для кристаллизации растворитель, обладающий хорошей растворяющей способностью?

8. Почему спирты мало пригодны для перекристаллизации карбоновых кислот?

9. Какой из растворителей — спирт, бензол или вода — пригоден для перекристаллизации глюкозы?

10.Какие существуют способы выражения концентрации растворов?

2.2.3. Возгонка

- *Возгонкой* называют процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией (*сублимацией*) паров в твердую фазу, минуя жидкую. При конденсации пара происходит непосредственно образование твёрдой фазы в виде оседающих на холодной поверхности кристаллов.

Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления. Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется *температурой возгонки.* Давление паров увеличивается при нагревании, поэтому скорость возгонки возрастает с повышением температуры. Однако повышать температуру нужно с осторожностью во избежание разложения вещества. Снизить температуру возгонки можно, проводя процесс в вакууме.

Зависимость давления пара твёрдого вещества от температуры (давление возгонки) изображается графически в виде кривой давления возгонки (а) на фазовой диаграмме (рис. 2.20). Эта кривая расположена ниже так называемой тройной точки Т, в которой жидкость и твёрдое вещество

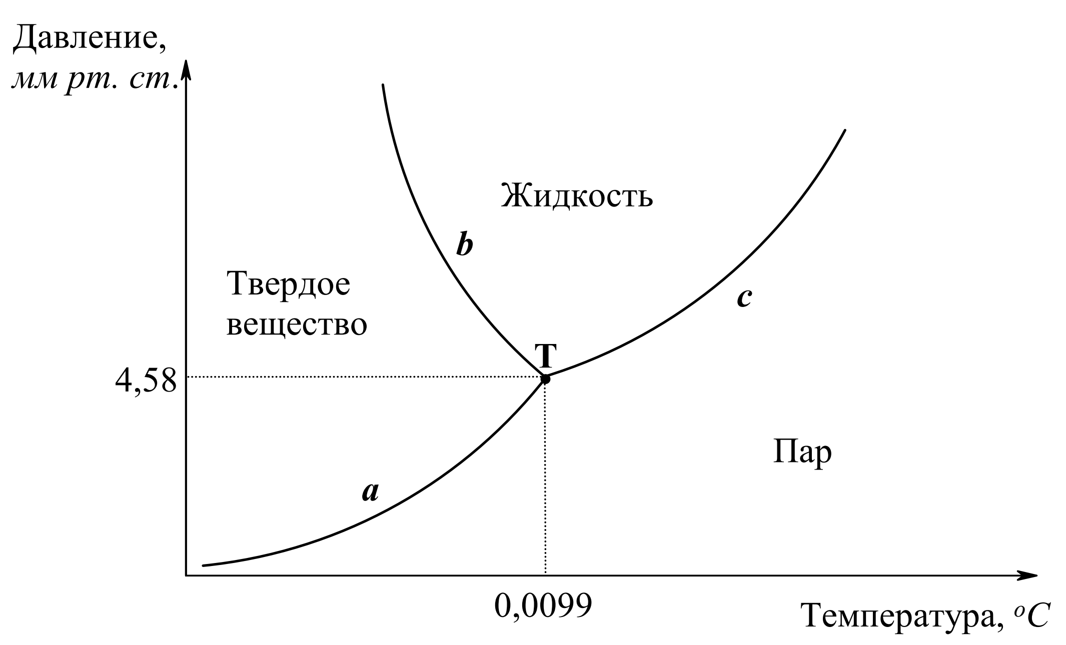


Рис.2.20. Фазовая диаграмма воды.
a - кривая давления возгонки; *b* - кривая давления плавления; *c* - кривая давления пара

имеют одинаковое давление пара. Вещества, имеющие относительно высокую упругость пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, меньшей температуры плавления. В этом случае температура плавления при нагревании вещества не достигается, и оно непосредственно переходит в парообразное состояние, т.е. возгоняется.

Органические соединения с относительно высоким давлением паров могут возгоняться при атмосферном давлении при температуре ниже их температуры плавления. Их относительно немного, и подавляющее большинство сублимируется только при сильно пониженном давлении. Этот метод лучше всего подходит в случае неполярных соединений, которые обычно более летучи, чем полярные с аналогичной молекулярной массой; метод особенно ценен для соединений, которые гигроскопичны или расплавляются.

Возгонка – эффективный способ очистки веществ в тех случаях, когда загрязнения обладают иной летучестью, чем само вещество.

Преимущества возгонки заключаются в простоте, легкости исполнения и минимальных потерях вещества. От перекристаллизации этот метод выгодно отличается отсутствием контакта с посторонним веществом (растворителем) и хорошим выходом. Нередки случаи, когда выход чистого продукта достигает 98—99 %. Применение возгонки особенно желательно при работе с малыми количествами веществ в качестве конечной операции при получении образцов для анализа.

Главный недостаток возгонки в том, что процесс разделения зависит от разности в давлении паров, поэтому соединения со сходной летучестью

будут возгоняться вместе, то есть твердое вещество можно очистить возгонкой только в том случае, если оно имеет более высокое, чем примеси, давление пара. Очищенное таким образом вещество свободно от примесей.

Техника эксперимента. Возгонку можно проводить при нормальном давлении или в вакууме. Наиболее распространённые лабораторные приборы для возгонки изображены на рис. 2.21.

Часто в лабораторных условиях используют фарфоровую чашку с воронкой (рис. 2.21., б). Фарфоровую чашку с веществом медленно нагревают на песчаной бане. Не следует повышать скорость возгонки за счёт усиления нагревания. При перегреве возгоняемое вещество может расплавиться, и тогда испарение будет проходить из жидкой фазы, т.е. фактически вещество будет перегоняться с превращением конденсата в твёрдое вещество. В этом случае возможны значительные потери вещества, поэтому нагревать вещество рекомендуется медленно, чтобы налёт сублимата на стенках воронки появился только через 15-20 минут, а затем лишь поддержать на этом уровне температуру песчаной бани до окончания возгонки, периодически выключая плитку.

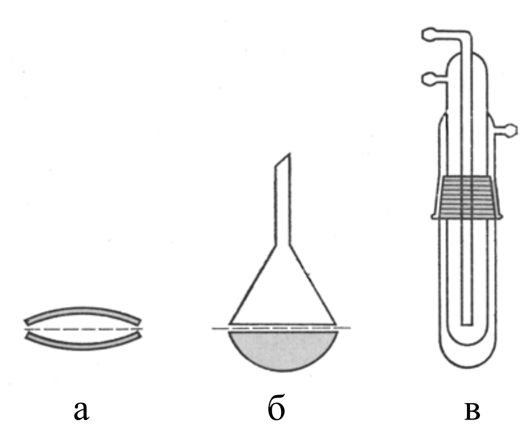


Рис. 2.21. Приборы для возгонки:
а – прибор для возгонки с использованием часовых стекол; б – фарфоровая чашка с воронкой; в – для вакуумной возгонки.

Для увеличения скорости сублимации стенки воронки можно охлаждать фильтровальной бумагой, смоченной небольшим количеством воды. Кроме того, вещество следует предварительно растереть в мелкий порошок, так как возгонка происходит с поверхности, и скорость процесса зависит от её площади. Прибор можно разбирать только после полного охлаждения, избегая сотрясения.

Контрольные вопросы

1. Когда применяется возгонка веществ, в чем ее сущность?

2. Дать определение температуре возгонки. Все ли вещества можно возогнать? Ответ поясните.

3. Что такое тройная точка, где на фазовой диаграмме воды должна быть расположена кривая давления возгонки?

4. Как нужно нагревать вещество при возгонке, чтобы избежать значительных потерь?

5. Что нужно сделать, чтобы увеличить скорость сублимации?

2.4. Экстракция

• *Экстракцией* (или извлечением) называется процесс разделения смеси веществ, основанный на различной способности компонентов смеси распределяться между двумя несмешивающимися фазами: «жидкость – жидкость», «твёрдое вещество – жидкость». Экстракция заключается в переводе вещества из одной фазы (жидкой или твёрдой) в другую жидкую фазу, называемую *экстрагентом.* К экстрагентам предъявляются следующие требования:

- растворимость экстрагируемого вещества в выбранном экстрагенте должна быть высокой,
- экстрагент и экстрагируемая жидкость (в случае экстракции в системе «жидкость-жидкость») должны различаться по плотности.

2.4.1. Экстракция в системе «жидкость – жидкость».

Экстракция соединений из растворов (большей частью из водных) является очень важной и одной из обязательных операций в органической химии. При экстрагировании веществ из раствора распределение вещества между двумя жидкими фазами, определяется законом распределения *Нернста*:

$$C_A / C_B = K,$$

где C_A – концентрация вещества в фазе A, C_B – концентрация вещества в фазе B.

В состоянии равновесия отношение концентраций C_A и C_B вещества, которое растворено в двух несмешивающихся фазах A (экстрагент) и B (экстрагируемая жидкость), при определённой температуре является постоянной величиной K (коэффициент распределения). В приведённой форме закон Нернста применим только для небольших концентраций (идеальные условия) и в тех случаях, когда растворённое соединение имеет в обеих фазах одинаковую степень ассоциации.

Экстракция легко осуществима, если коэффициент распределения K значительно больше единицы, т.е. растворимость данного соединения в экстрагенте гораздо выше, чем в фазе исходного растворителя.

Целью экстракции является более полное выделение вещества из фазы, в которой оно содержится. Как лучше добиться этой цели: провести экстракцию однократно, пользуясь значительным объёмом экстрагента, или то же количество экстрагента разделить на несколько частей и провес-

ти несколько последовательных экстракций? Чтобы ответить на этот вопрос рассмотрим следующий пример. Мало растворимое в воде вещество растворяется в экстрагенте *A* в 100 раз лучше, чем в воде *B*. Следовательно, соотношение концентраций вещества в экстрагенте и в воде будет составлять 100 : 1, т.е. *коэффициент распределения К* = 100:

$$C_A / C_B = 100/1 = K,$$

где C_A – концентрация вещества в фазе *A*, C_B – концентрация вещества в фазе *B*.

Принимая исходную концентрацию вещества в воде за единицу, получим после однократной экстракции равным объёмом экстрагента остаточную концентрацию вещества в воде, равную 1/100. Если после разделения обеих фаз повторить экстракцию ещё дважды, используя каждый раз объём экстрагента, равный объёму водной фазы, то остаточная концентрация вещества в воде составит $(1/100)^3$. Если же провести однократную экстракцию тройным объёмом экстрагента, то остаточная концентрация вещества в воде будет составлять

$$1/100 \cdot 1/3 = 1/300$$

Таким образом, растворённое вещество извлекается гораздо полнее, если экстракцию проводить *многократно небольшими объёмами экстрагента.* При *однократной* же экстракции можно извлечь максимально лишь такое количество вещества, которое определяется коэффициентом распределения и объёмом использованного экстрагента.

С помощью экстракции можно не только выделить какое-либо вещество, но и разделить вещества, имеющие достаточно большие различия в коэффициентах распределения.

Два вещества (с коэффициентами распределения K_1 и K_2) в идеальном случае распределяются между двумя жидкими фазами независимо друг от друга. Возможности разделения этих веществ определяются *фактором разделения в:*

$$в = K_1 / K_2$$

Оба вещества могут быть удовлетворительно разделены простой экстракцией, если $в \geq 100$. Для разделения смесей с $в \leq 100$ следует применять методы дробной экстракции, основанные на противоточном распределении.

Противоточным (дробным) распределением называют многоступенчатую экстракцию, при которой обе жидкости (экстрагируемая и экстрагирующая) движутся в противоположном направлении и постоянно находятся в состоянии равновесия. При этом экстракт, частично обогащённый экстрагируемым веществом, смешивается с новыми порциями раствора, из которого происходит извлечение, а раствор уже частично экстрагируемый, смешивается со свежим растворителем. Противоточное распределение и простая экстракция относятся друг к другу так же, как ректификация к простой перегонке.

Массообмен веществ при всех способах распределения возможен только на поверхности раздела фаз. Чтобы ускорить установление равновесия, необходимо по возможности увеличить поверхность соприкосновения фаз. Жидкости для этого встряхивают или смешивают продавливанием через пористые фильтры. Твёрдые вещества перед экстракцией тонко измельчают. Тем не менее, во многих случаях, особенно если в распределении участвует твёрдая фаза, равновесие так и не достигается.

Различают дискретную экстракцию (например, в аппарате Сокслета или встряхивание в делительной воронке) и непрерывную экстракцию (*перфорация*).

Дискретная (периодическая) экстракция из растворов. Периодическая экстракция проводится для веществ с $K > 1,5$. Для этого используют делительную воронку, куда помещают раствор экстрагируемого вещества и добавляют к нему экстрагент в количестве не более 1/3 объёма образца. При этом делительная воронка должна быть заполнена не более чем на 2/3 объёма. (Если растворитель огнеопасен, следует работать под тягой, погасить все близко расположенные горелки с открытым пламенем, а также выключить электронагревательные приборы. При работе с сильнокислыми, щелочными или раздражающими веществами необходимо одеть защитные очки!) Делительную воронку (рис. 2.22) после заполнения закрывают пробкой и сначала осторожно взбалтывают, прочно удерживая пробку и кран. Затем воронку переворачивают краном вверх и, осторожно открывая кран, выпускают образовавшиеся пары, создающие избыточное давление. Осторожное встряхивание с периодическим выпусканием паров продолжается до насыщения пространства над жидкостью в делительной воронке парами растворителя, и только когда давление внутри воронки сравняется с внешним, переходят к энергичному встряхиванию в течение 1-2 минут.

После отстаивания разделяют образующиеся два слоя. Нижний слой сливают через кран делительной воронки, а верхний всегда выливают через верхнее отверстие. Для уточнения (в сомнительных случаях) какой из двух слоёв представляет собой водную фазу, отбирают по несколько капель из каждой фазы и добавляют их в пробирку с водой.

Вещества, плохо растворимые в воде, экстрагируют двумя-четырьмя порциями экстрагента, для хорошо рас-

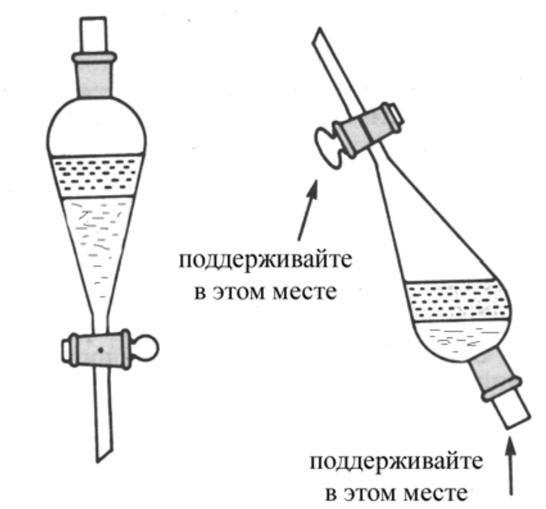


Рис. 2.22. Проведение экстракции в делительной воронке

творимых в воде соединений экстракцию следует повторять много раз. Для того чтобы определить, закончен ли процесс экстракции, небольшое количество последней порции экстракта помещают на часовое стекло и испаряют растворитель. Конец извлечения окрашенных веществ обычно определяют по отсутствию окраски у очередной порции экстрагента.

Экстракт, как правило, следует очистить от посторонних веществ, чаще всего кислот или оснований. Для этого его промывают, т.е. встряхивают несколько раз с разбавленными водными растворами щелочей (обычно соды или бикарбоната натрия) или кислот, а затем несколько раз промывают водой. (Всегда следует иметь в виду, что при промывании экстракта содой может выделяться углекислый газ и давление в делительной воронке превысит атмосферное, поэтому выделяющийся газ надо осторожно выпускать через кран.)

После всех операций экстракт высушивают подходящими осушителями. Для выделения вещества из экстракта растворитель – экстрагент отгоняют, используя прибор для простой перегонки, или испаряют с помощью роторного вакуум-испарителя.

При относительно высокой растворимости экстрагируемого вещества в воде водный слой можно насытить сернокислым аммонием или поваренной солью (*высаливание*). Этот прием применяют для органических веществ, которые легко растворяются в воде, но плохо – в концентрированных растворах солей. Такие вещества можно выделить из водных растворов добавлением сухой соли или её раствора. Лучшей солью в этом случае является хлорид натрия, т.к. его растворимость при различных температурах почти одинакова. Очень удобно высаливаются белки из водных растворов солями щелочных или щелочноземельных металлов.

Некоторые растворители склонны к образованию эмульсий. В таком случае смесь в делительной воронке не встряхивают, а только слегка взбалтывают, покачивая воронку.

Образующуюся эмульсию можно разрушить, добавляя противовспенивающее средство или амиловый спирт, насыщая водную фазу поваренной солью или фильтруя раствор. Однако самое надёжное средство – оставить стоять смесь для расслаивания на продолжительное время.

Непрерывная экстракция (*перфорация*)**.** Непрерывная экстракция позволяет выделять вещества с низким коэффициентом распределения ($K<1,5$). Она осуществляется в перфораторах (рис. 2.23, *в, г*). Принцип действия аналогичен действию экстрактора Сокслета (см. ниже). Растворитель испаряют в колбе, его пары конденсируются в обратном холодильнике, и капли конденсата, проходя через раствор вещества, экстрагируют его. Полученный экстракт стекает через перелив обратно в перегонную колбу. Этим способом можно извлекать вещество из жидкой фазы небольшим количеством экстрагента.

2.4.2. Экстракция в системе «жидкость – твёрдое вещество»

Для извлечения из смеси твердых веществ только одного компонента необходимо так подобрать растворитель, чтобы в нем растворялся только данный компонент, и не растворялись другие компоненты. Чем лучше измельчен образец, тем полнее извлекается из него требуемое вещество.

Периодическая экстракция из твердого образца называется *мацерацией.* Измельченное твердое вещество смешивают с подходящим растворителем, встряхивают или перемешивают в течение некоторого времени, которое подбирается экспериментально. Затем растворитель отделяют фильтрованием или декантацией. Для полноты извлечения операцию повторяют несколько раз небольшими порциями свежего растворителя.

Непрерывная экстракция (*перколяция)* проводится в перколяторах (рис. 2.23., *а*). В нижнюю часть воронки перколятора помещают кусочек ваты и заполняют ее экстрагируемом твердым веществом. Подаваемый сверху растворитель просачивается через твердое вещество. Кран воронки открывают настолько, чтобы уровень жидкости в воронке оставался постоянным, а над слоем экстрагируемого материала все время находился слой растворителя.

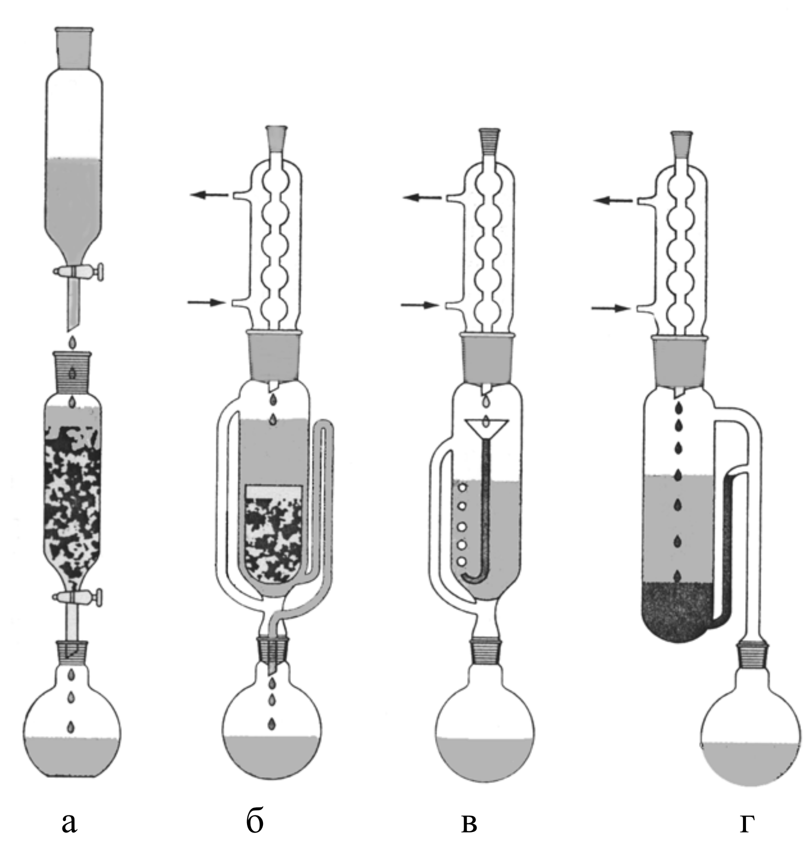


Рис. 2.23. Приборы для экстракции
а – перколятор, *б* – экстрактор Сосклета, *в* – перфоратор для экстракции из жидкости более легким растворителем, *г* – перфоратор для экстракции более тяжелым растворителем

Широкое применение для экстракции вещества из твердого образца получил экстрактор Сокслета (рис. 2.23, *б*), позволяющий вести непрерывную экстракцию сравнительно небольшими количествами растворителя.

Экстрагируемый материал помещают в бумажном патроне в экстрактор. В колбу наливают необходимое количество растворителя и нагревают его до кипения. Пары растворителя, поднимаясь по боковой трубке, конденсируются в обратном холодильнике, и растворитель стекает на экстрагируемый материал. Когда экстрактор заполнится растворителем до уровня сгиба сливной трубки сифона, экстракт сбрасывается по сифону в перегонную колбу и процесс повторяется. Таким образом, экстрагируемый материал каждый раз обрабатывается порцией чистого растворителя, а экстрагируемое вещество скапливается в перегонной колбе. Этот метод применим, когда экстрагируемое вещество выдерживает длительное нагревание без разложения.

Существуют однократная простая экстракция (тонко измельчённое вещество нагревают с растворителем в колбе с обратным холодильником, фильтруют при нагревании или декантируют, а с небольшими количествами вещества работают, используя пробирку с погружённым в неё «охлаждающим пальцем», который играет роль холодильника) и многократная простая экстракция, которая часто применяется для выделения веществ из природного сырья (например, получения кофеина из кофе или чая, выделения облепихового масла из ягод облепихи, гуминовых кислот – стимулятор роста растений – из каменного угля и т.п.).

Для экстракции в полумикромасштабе или для экстракции высококипящими растворителями в качестве экстракционной гильзы применяют пористый стеклянный фильтр (стакан Шотта), закреплённый под холодильником таким образом, чтобы его омывали горячие пары растворителя в колбе, и одновременно промывал стекающий из холодильника ещё тёплый растворитель.

Для экстракции полумикроколичеств веществ можно использовать и выше описанные экстракторы меньшего размера.

Контрольные вопросы

1. По какому закону распределяется растворенное вещество между двумя растворителями?

2. Почему более целесообразно проводить экстракцию многократно, небольшими порциями экстрагента, чем сразу использовать весь объем экстрагента?

3. Какие требования предъявляются к экстрагенту при извлечении вещества: а) из твёрдой фазы; б) из жидкости?

4. Исходя из свойств веществ, найдите экстрагент для извлечения из водного раствора: а) фенола, б) анилина. Ответ обоснуйте.

5. Вещество растворяется в экстрагенте в 500 раз лучше, чем в воде. Рассчитайте остаточную концентрацию этого вещества в водной фазе: а) после однократной экстракции экстрагентом, взятым в количестве 1/2 объёма раствора; б) после 5-ти кратной экстракции равными порциями того же количества экстрагента.

6. Какие используют экстрагенты в системе «жидкость – жидкость», когда применяют непрерывную экстракцию, а когда дискретную и какой должен быть коэффициент распределения *K* при той и другой экстракции?

2.5. Хроматография

• *Хроматографией* называют целую группу физико-химических методов разделения, очистки, выделения и идентификации органических веществ, основанных на работах Цвета (1903 г.) и Куна (1931 г.). За последние три десятилетия эти методы приобрели большое значение во всех областях химии.

Хроматографическое разделение веществ основано на различии в их подвижности при прохождении через двухфазную систему, что обусловлено различным взаимодействием их с компонентами фаз. В хроматографическом процессе участвуют:

- стационарная или неподвижная фаза (растворитель или адсорбент);
- подвижная фаза (растворитель, элюент или газ-носитель);
- проба (смесь разделяемых соединений).

При хроматографировании происходит конкурентное распределение компонентов разделяемой смеси веществ между подвижной и стационарной фазами благодаря различной растворимости этих компонентов в растворителе или их различной адсорбционной способности; при этом устанавливается состояние равновесия.

Известные хроматографические методы по используемым в них физико-химическим принципам разделения делят на три основные группы:

- распределительная хроматография (конкурентное распределение растворённого вещества между растворителями);

– адсорбционная хроматография (конкурентное распределение растворённого вещества между растворителем и адсорбентом);
– вытеснительная хроматография (конкурентное вытеснение из адсорбента).

Важным методом, позволяющим разделять и идентифицировать ничтожные количества веществ, в том числе и химически весьма близких друг к другу, является хроматография в тонком слое. В этом случае при использовании, например, окиси алюминия в качестве сорбента, в разделении играет роль как распределение, так и адсорбция.

С другой стороны, по используемой методике различают колоночную, бумажную, газовую хроматографию и т.д.

Распределительная хроматография. Разделение компонентов смеси этим методом осуществляется в системе несмешивающихся жидкостей, в которых компонент смеси растворяется и распределяется между двумя жидкими фазами в соответствии с коэффициентом распределения. Стационарная фаза представляет собой пропитанный растворителем твёрдый носитель (бумага, силикагель). Другой растворитель, не смешивающийся с первым, служит подвижной фазой, продвигающей компоненты смеси по стационарной фазе.

В распределительной хроматографии, помимо процесса распределения, определённую роль играют также адсорбция и ионный обмен, обусловленные свойствами носителей.

Адсорбционная хроматография. Разделение смеси веществ в этом случае происходит за счёт различной их сорбируемости на активном сорбенте (неподвижная фаза) с последующей десорбцией вещества растворителем (элюентом), имеющим большее сродство к сорбенту, чем адсорбируемое вещество.

Сорбенты разделяют на полярные и неполярные. Адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем неполярных. Неполярными адсорбентами являются активированный уголь, некоторые смолы, а полярными – оксид железа (III), оксид магния, сульфат и карбонат магния, гидроксид и оксид кальция. Наибольшее применение находят активированный оксид алюминия, используемый для разделения нейтральных и основных растворов, и силикагель при хроматографии кислых растворов.

Оксид алюминия в зависимости от количества адсорбированной воды обладает различной адсорбционной активностью. Причём чем больше воды содержится в оксиде алюминия, тем меньше его активность.

Увеличение полярности органического соединения способствует его сорбируемости на полярном адсорбенте: галогенпроизводные углеводородов < простые эфиры < третичные амины, нитросоединения, сложные эфиры < кетоны, альдегиды < первичные амины < амиды кислот < спирты < карбоновые кислоты. Чем выше полярность адсорбируемого вещества по

сравнению с используемым растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом.

Десорбирующая способность растворителей находится в нестрогой зависимости от диэлектрической постоянной. По увеличению способности вытеснять вещество из полярного адсорбента растворители располагаются в следующий элюотропный ряд: петролейный эфир < циклогексан < четырёххлористый углерод < бензол < хлороформ < диоксан < диэтиловый эфир, этилацетат < ацетон < этанол < вода < уксусная кислота < пиридин. Для неполярных адсорбентов десорбирующая способность растворителей изменяется в обратном порядке.

Наиболее часто применяют методы колоночной адсорбционно-элюционной хроматографии и хроматографии в тонком слое.

Вытеснительная хроматография. Этот принцип лежит в основе ионообменной хроматографии, при которой происходит обратимый обмен ионов, содержащихся в растворе, на подвижные ионы веществ, называемых ионитами или ионообменниками. Разделение смеси содержащихся в растворе ионов основано на неодинаковой способности их к обмену с ионами ионита. Ионообменники (ионообменные смолы) – это нерастворимые высокомолекулярные соединения, содержащие способные к ионизации функциональные группы и дающие с ионами противоположного заряда нерастворимые соли. В зависимости от характера ионизирующих групп иониты подразделяют на катиониты и аниониты.

В случае катионитов обмениваются протоны, содержащихся в полимере гидроксильных, карбоксильных или сульфогрупп, тогда как в анионитах обмениваются с аминогруппами анионы. Так, при протекании раствора электролита через катионообменную смолу, содержащую сульфогруппы, её протоны обмениваются на другие катионы. Последние задерживаются на ионите, но могут быть вымыты более сильной кислотой или многократным промыванием кислотами различной силы. Таким образом, эти катионы выделяют в виде солей.

Известны также амфотерные иониты – амфолиты, способные осуществлять одновременный обмен катионов и анионов.

Газовая хроматография – современный высокоэффективный метод разделения, в котором смесь веществ при испарении распределяется между подвижной фазой (инертный газ-носитель) и неподвижной жидкой фазой (газожидкостная хроматография – ГЖХ) или твёрдой фазой (газоадсорбционная хроматография). При этом перенос вещества происходит в газовой фазе. В качестве газа-носителя используют водород, гелий, азот, аргон, диоксид углерода.

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Техника хроматографии на бумаге и в тонком слое сорбента имеет много общего и будет рассмотрена совместно. Различия заключаются главным образом в используемом материале неподвижной фазы. При хроматографии на бумаге применяют спе-

циально приготовленную хроматографическую бумагу, а в тонкослойной хроматографии – слой сорбента на стеклянной, алюминиевой или иной подложке. Механизм разделения может быть различным, но в большинстве случаев он является адсорбционным.

Хроматография на бумаге. Применяются следующие разновидности метода: одномерная, двумерная, круговая (радиальная) и электрофоретическая хроматография. Одномерную и двумерную хроматографию на бумаге выполняют в двух вариантах: восходящим и нисходящим потоком растворителя. Хроматография на бумаге является микрометодом.

В качестве носителя неподвижной фазы применяют чистую целлюлозу в виде специальной фильтровальной бумаги. Она должна обладать высокой чистотой и очень равномерной плотностью. Отдельные сорта хроматографической бумаги различаются между собой толщиной и впитывающей способностью.

Неподвижной фазой в большинстве случаев служит вода, постоянно присутствующая в целлюлозе за счёт водородных связей её гидроксильных групп. Содержание воды в воздушно-сухой бумаге достигает 20-22%, поэтому её не требуется специально увлажнять.

Для разделения некоторых смесей нерастворимых в воде органических соединений целесообразно обычную гидрофильную бумагу превратить в гидрофобную и использовать в качестве неподвижной фазы неполярные растворители (силиконовое или парафиновое масло, петролейный эфир). В этом случае бумагу ацетилируют, обрабатывая 10 г бумаги смесью, содержащей 9 мл уксусного ангидрида, 100 мл петролейного эфира и 8-10 капель концентрированной серной кислоты. Затем бумагу пропитывают неполярной неподвижной фазой.

Перед началом хроматографирования раствор исследуемого вещества капилляром наносят в определённой точке на бумагу (точка старта).

В зависимости от применяемого способа хроматографирования линию старта намечают в 10-20 мм от нижнего края бумаги (восходящая хроматография), или от верхнего края (нисходящая хроматография), или в центре окружности (радиальная хроматография).

Экспериментально хроматографию на бумаге осуществляют в закрытом сосуде, атмосфера в котором должна быть насыщена парами всех компонентов применяемой системы растворителей. Разделение происходит при движении подвижной фазы.

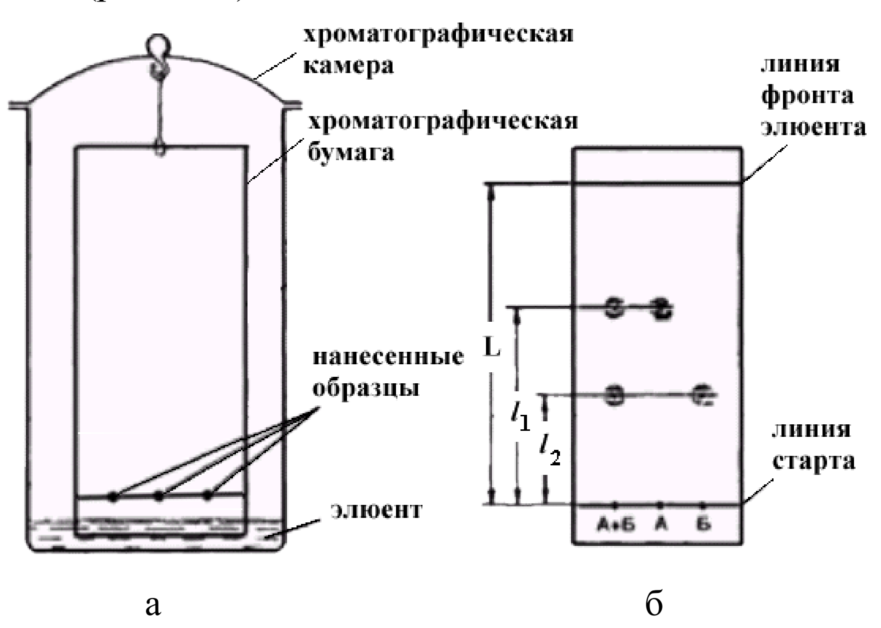
Положение пятен веществ по окончании хроматографирования и проявления хроматограммы характеризуют значениями R_f – отношение расстояния от точки старта до середины пятна вещества к расстоянию, пройденному фронтом растворителя от точки старта.

Значение R_f для данного соединения является характеристической величиной. Эти значения для многих веществ приведены в специальных таблицах и могут применяться для идентификации. Значения R_f существенно

зависят от температуры, растворителей и качества бумаги и воспроизводятся часто с большим трудом. Поэтому хроматографирование неизвестного соединения выполняют одновременно с соединением известного строения (свидетелем). Если полученное для последнего экспериментальное значение R_f отличается от указанного в таблице, все значения R_f следует соответственно исправить.

Бумажная хроматография обычно используется для определения степени чистоты различных веществ. Для этого рекомендуется производить хроматографирование интересующих веществ, используя, по крайней мере, две системы растворителей. Ниже описан простейший способ хроматографии на бумаге – одномерная восходящая хроматография с водой в качестве неподвижной фазы. Хроматографическое разделение веществ на бумаге состоит из следующих основных операций: приготовление неподвижной фазы; подготовка бумаги; нанесение пробы; хроматографирование и детектирование пятен на хроматограмме.

Техника эксперимента. На хроматографическую бумагу наносят в виде точек растворы разделяемой смеси веществ А и Б, а также индивидуальные вещества А и Б (если они имеются). Бумагу погружают в элюент, находящийся в хроматографической камере, насыщенной парами элюента, как показано на (рис. 2.24).



а б

Рис. 2.24. Распределительная хроматография на бумаге

Элюент, поднимаясь вверх по бумаге за счет капиллярных сил, продвигает на различные расстояния вещества А и Б. Если вещества окрашены, то их положение на бумаге (хроматограмме) видно глазом. В случае бесцветных веществ их необходимо обнаружить обработкой бумаги химическим реагентом, дающим цветные продукты с анализируемыми веществами. Положение пятен на хроматограмме характеризуется величиной R_f (от англ, ratio of fronts – отношение фронтов), которая представляет собой

отношение расстояния l_1, пройденного веществом, к расстоянию L, пройденному элюентом (рис, 2.24., б). Следовательно для веществ А и Б величины R_f будут соответственно l_1/L и l_2/L. Значение R_f для каждого соединения при определенных условиях является константой. Для многих веществ эти значения часто приводятся в справочной литературе и могут применяться для идентификации веществ. В то же время значения R_f существенно зависят от условий хроматографирования: растворителя, температуры, природы и качества сорбента и др. Поэтому более надежным доказательством идентичности исследуемого вещества заведомому стандарту является совпадение величин R_f полученных на одной хроматограмме, а не путем сравнения со справочными данными. С этой целью вещество заведомого строения, называемое «свидетелем» (в рассматриваемом примере – это вещества А и Б), хроматографируют совместно с анализируемым веществом или смесью. Но и при этом необходимо учитывать, что совпадение значений R_f «свидетеля» и анализируемого вещества не является полной гарантией тождественности обоих веществ, так как не исключается возможность простого совпадения. Одинаковые значения R_f получены при хроматографии в различных растворителях, значительно повышают надежность идентификации.

Адсорбционная тонкослойная хроматография применима практически для всех органических соединений. Хроматография на бумаге широко используется для идентификации и разделения многих классов полярных природных соединений и в первую очередь аминокислот и углеводов.

Контрольные вопросы

1. На чем основано хроматографическое разделение веществ?

2. Какие существуют хроматографические методы по физико-химическим признакам и по используемой методике?

3. Какие существуют разновидности метода хроматографии на бумаге, как она проводится (кратко описать)?

4. Что служит подвижной фазой, а что неподвижной при хроматографии на бумаге?

5. Как определить значение R_f и от каких параметров оно зависит ?

3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изучение строения и свойств соединений предполагает использование комплекса физических методов. При исследовании органических соединений наиболее широко применяются методы абсорбционной спектроскопии, спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Наряду со спектральными методами используется масс-спектрометрия, основанная на превращении вещества под действием электронного удара.

Роль физических методов в решении задач органической химии очень велика, так как эти методы позволяют идентифицировать соединение, получить информацию о его структуре: установить наличие функциональных групп и сопряженных связей, различить *цис*- и *транс*-изомеры, сделать вывод о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях. Для проведения исследования требуется малое количество вещества (обычно несколько миллиграмм), анализ можно провести в короткие сроки. Физические методы позволяют также изучать кинетику и осуществлять контроль за ходом реакций, определять количественный состав смеси.

Наибольшее распространение получили спектральные методы, связанные с воздействием на вещество электромагнитного излучения. Важнейшими являются спектры поглощения:

– *в ультрафиолетовой (УФ)* и видимой области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле (этот вид спектроскопии называется *электронной спектроскопией*);

– *в инфракрасной (ИК) области,* где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы (ИК спектроскопия называется также *колебательной спектроскопией*);

– в области радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер (*спектроскопия ядерного магнитного резонанса – ЯМР).*

Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра (табл. 3.1.) различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии (*абсорбционная спектроскопия*). При этом молекула переходит из одного энергетического состояния в другое.

В общем случае для получения спектра поглощения образец вещества помещают между источником и приемником электромагнитного излучения. Приемник измеряет интенсивность прошедшего через образец излучения в сравнении с первоначальной интенсивностью при данной длине волны.

Спектр поглощения записывают в координатах, где по оси абсцисс откладывают длину волны λ, а по оси ординат – интенсивность поглощения или пропускания.

Таблица 3.1.

Области электромагнитного спектра

Длина волны, λ	**10^{-3}нм**	**10 нм**	**400 нм**	**800 нм**	**300 мкм**	**300мм**
Спектральная область	Мягкое рентгеновское излучение	Ультрафиолетовая	Видимая	Инфракрасная	Микроволновая	Короткие радиоволны
Причина поглощения излучения	Переходы внутренних электронов в атомах	Переходы валентных электронов		Колебательные переходы молекул	Вращательные переходы молекул	Спиновые переходы ядер и электронов
Наблюдаемый спектр поглощения	Электронный спектр			ИК-спектр		ЯМР-спектр ЭПР-спектр

Ультрафиолетовая спектроскопия. При воздействии электромагнитного излучения на вещество происходит поглощение этого излучения. Диапазон электромагнитных колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-19}–10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ-излучение) до сотен метров (радиоволны). Электромагнитное излучение по-разному взаимодействует с органической молекулой, которая при этом переходит в возбужденное состояние. Поглощение излучения происходит тогда, когда квант излучения соответствует разности между энергетическими уровнями невозбужденной и возбужденной молекулы, то есть поглощается излучение с определенной длиной волны. Поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра связано с возбуждением электронов. В этом случае говорят об электронных спектрах поглощения.

Спектр поглощения – это распределение по длинам волн (или частотам) интенсивности электромагнитного излучения при прохождении его через исследуемое вещество. На практике спектр поглощения получается следующим образом. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец, и регистрирует его на ленте самописца.

Электронный спектр возникает при поглощении веществом ультрафиолетового (длины волн 200—400 нм) и видимого (400—800 нм) излучения. Принципиальной разницы между этими участками спектра нет, они различаются лишь тем, что волны длиной 400—800 нм воспринимаются человеческим глазом, и мы видим вещество окрашенным.

УФ-излучение является достаточно мощным (вспомните его воздействие на пигменты кожи при загаре или как выцветают на ярком солнечном свету многие красители). Под действием УФ света происходит возбуждение молекулы, то есть переход электронов на более высокий энергетический уровень и перераспределение электронной плотности в молекуле. Труднее всего возбуждаются электроны, образующие σ-связи, легче – электроны π-связей и неподеленные пары электронов. Наиболее легко перевести в возбужденное состояние электроны, образующие сопряженную систему. Следовательно, для легко возбуждаемых электронов требуется квант света менее высокой энергии, и поглощение будет наблюдаться в более длинноволновой области спектра. Например, соединения, содержащие только σ-связи (алканы, спирты, простые эфиры), поглощают УФ-излучение в области длин волн короче 200 нм, которая лежит за пределами рабочего диапазона серийных приборов. В алкенах поглощение, обусловленное двойной связью C=C, хотя и сдвинуто в более длинноволновую область, но также находится в области длин волн короче 200 нм. В то же время бутадиен-1,3 – где имеются сопряженные двойные связи – поглощает при длине волны 217 нм.

Фрагменты молекулы, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного излучения, называются хромофорами. К ним относятся многие функциональные группы, содержащие неподелённую пару электронов по соседству с кратной связью, например группы COOH, C=O, C=N, C≡N, NO_2. Но и для этих хромофоров интенсивное поглощение, связанное с возбуждением π-электронов, лежит в коротковолновой области (200 нм и меньше); слабое поглощение, вызванное возбуждением неподеленной пары электронов, можно зарегистрировать лишь для групп C=O (270–290 нм) и NO_2 (270–280 нм). Хромофором является бензольное кольцо; сам бензол сильно поглощает при длине волны 200 нм и слабо – при 255 нм. Ароматические соединения поглощают УФ излучение в широком диапазоне в зависимости от характера заместителей в кольце.

При наличии заместителей, вступающих в сопряжение с π-электронами ароматической системы, интенсивность поглощения увеличивается и одновременно максимум поглощения смещается в область более длинных волн, что иллюстрируется примером УФ спектров поглощения бензола и фенола (рис. 3.1), а так же спектр поглощения β-каротина (рис. 3.2).

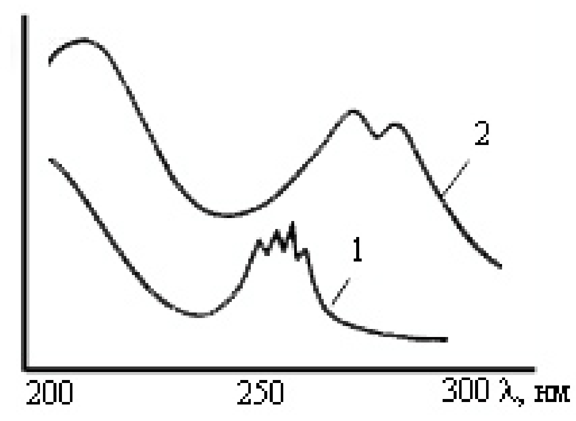


Рис. 3.1. УФ спектры бензола (1) и фенола (2)

Возможны четыре типа электронных переходов со связываю-

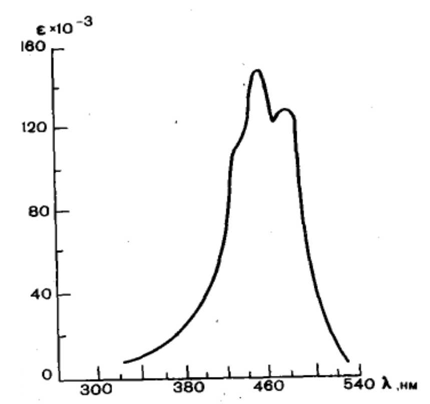


Рис. 3.2. Спектр поглощения *транс*-β-каротина

щих и несвязывающих орбиталей основного состояния на разрыхляющие орбитали возбужденного состояния: σ→σ*, π→σ*, *n*→π*. Для этих переходов характерны различные значения ΔE (рис. 3.3).

В целом УФ спектроскопия позволяет уверенно судить о наличии сопряжения в системе, в том числе и ароматического кольца. Этот метод применяется при количественном определении веществ, поглощающих в УФ части спектра, так как интенсивность поглощения пропорциональна концентрации вещества. Достоинство метода заключается в

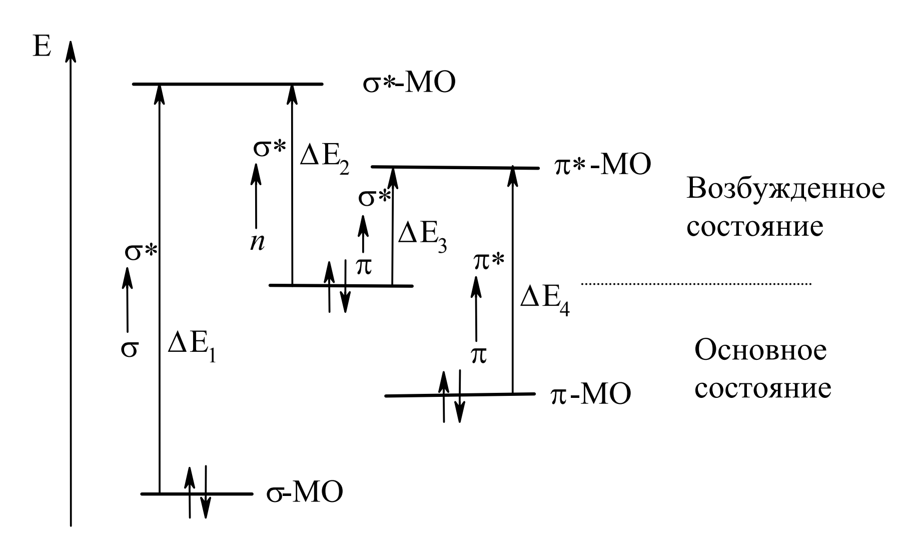
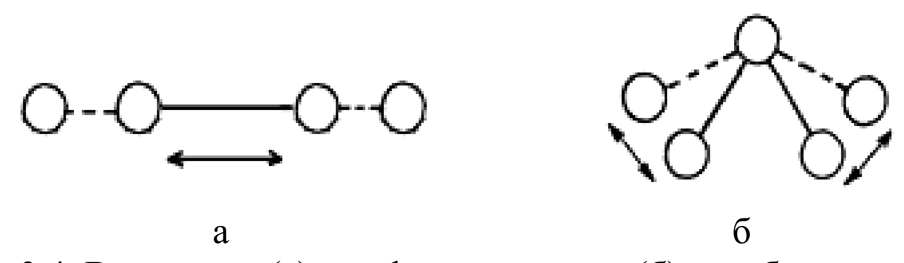


Рис. 3.3. Типы электронных переходов при поглощении света.

доступности приборов (УФ спектрофотометров) и простоте работы на них.

Инфракрасная спектроскопия (ИК**)**. Атомы в молекуле, даже при отсутствии внешнего воздействия, совершают определенные колебания. Эти колебания подразделяются на *валентные* (обозначаются *ν*), при которых изменяется расстояние между атомами вдоль оси связи, т. е. происходит растяжение и сжатие связи, и *деформационные* (обозначаются δ), когда изменяется угол между связями (рис. 3.4).



а б

Рис. 3.4. Валентные (а) и деформационные (б) колебания атомов

При воздействии на вещество относительно слабого электромагнитного излучения, каким являются тепловые инфракрасные лучи с длиной волн 2–20 мкм, поглощается часть энергии, соответствующая частоте, с которой колеблются те или иные связи в молекуле. В ИК спектрах чаще указывают не значения длин волн, а их обратную величину – частоту, или волновое число, размерность которого – $см^{-1}$ («обратные сантиметры»).

Для ИК спектров органических соединений характерно то, что колебания атомов или групп атомов весьма специфичны. Это дает возможность сделать вывод о присутствии тех или иных групп в молекуле по появлению в спектре определенных максимумов поглощения, называемых часто полосами, так как они имеют довольно узкие диапазоны для каждого соединения. Такие полосы или частоты называются *характеристическими*. Например, поглощение карбонильной группы С=О в альдегидах и кетонах лежит в области 1700—1740 $см^{-1}$. Свои характеристические частоты имеют связи С–Н в алканах (2850–2960 $см^{-1}$), алкенах (3000–3100 $см^{-1}$) и алкинах (3300 $см^{-1}$) Валентные колебания группы С=О проявляются не только в оксосоединениях, но и в карбоновых кислотах и их производных (сложных эфирах, амидах, ангидридах, галогенангидридах и др.), и это поглощение приходится также на достаточно узкую часть спектра (1600–1820 $см^{-1}$). Из ИК спектров можно получить сведения о наличии кратных связей не только по различным полосам связей С—Н, но и связей С=С (1500–1680 $см^{-1}$) и С≡С (2100–2300 $см^{-1}$).

Характеристические частоты связей углерод–углерод бензольного ядра находятся в области ν 1500—1600 $см^{-1}$ и связей С–Н в области ν 650–900 $см^{-1}$. Важно подчеркнуть, что характеристические частоты мало изменяются при переходе от одного соединения к другому. Лишь поглощение группы ОН может проявляться в довольно широком диапазоне ИК спектра (ν 2500—3700 $см^{-1}$) в зависимости от того, является ли эта группа спиртовой, фенольной или входит в состав карбоксильной группы, участвует ли она в образовании водородных связей. ИК спектр записывается аналогично электронному спектру с той разницей, что вместо интенсивности поглощения обычно регистрируется интенсивность пропускания образцом ИК излучения, и спектр получается как бы перевернутым.

На рис. 3.5 приведен ИК спектр ацетона CH_3–CO–CH_3, в котором однозначно можно отметить полосы связей С—Н и группы С=О

Не всем полосам в ИК спектре удается приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 $см^{-1}$, где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также валентные колебания связей С–О, С–N и деформационные колебания связей С–Н, О–Н, N–Н, т.е. связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях. Эта область спектра образно называется областью «отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

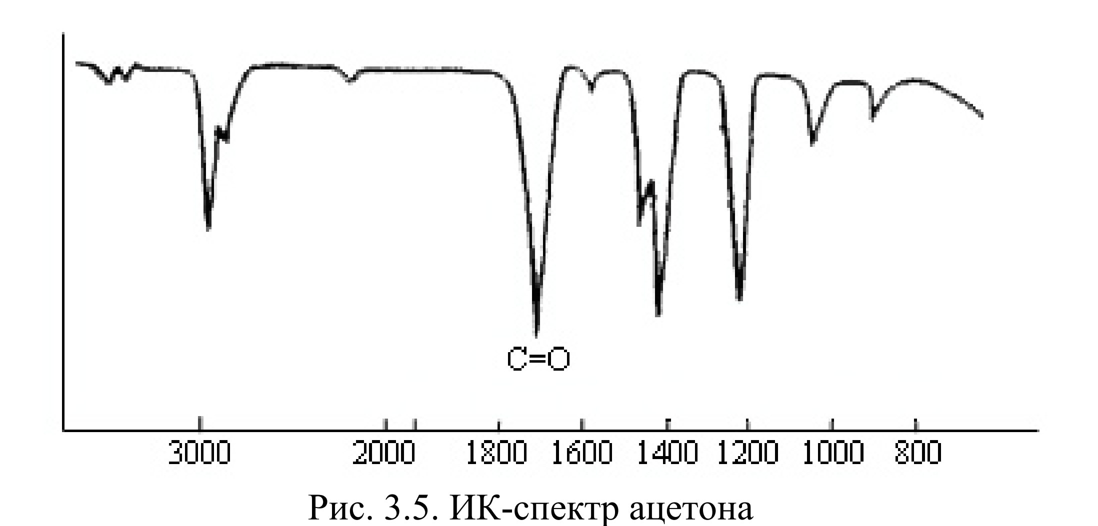


Рис. 3.5. ИК-спектр ацетона

Таблица 3.2.

Характеристические частоты поглощения некоторых связей в инфракрасной области

Соединения	Диапазон частот (ν), см$^{-1}$	Интенсивность полосы
Алканы	2960–2850	Сильная, средняя
Алкены	3100–3010	Средняя
Алкины	3300	Сильная
Арены Спирты, фенолы	3100–3000 3700–3600	Переменная Средняя
Тиоспирты, тиофенолы	2600–2550	Слабая
Первичные и вторичные амины	3550–3350	Средняя
Спирты, фенолы	1200–1000	Сильная
Алифатические альдегиды	1740–1720	Сильная
Алифатические кетоны Алифатические кислоты Соли карбоновых кислот	1725–1705 1725–1700 1600–1590 1400	Сильная Слабая
Алкены, ароматические соединения	1660–1500	Средняя
Алкины Нитрилы	2250–2150 2250–2200	Слабая

Таким образом, метод ИК спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

– подтверждать идентичность двух образцов, например известного соединения с заведомым стандартом;

– проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;

– подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам функциональных групп и связей.

Первые две области применения ИК спектроскопии используются в анализе органических соединений. ИК спектрометры несложны в обслуживании, получение спектра занимает всего несколько минут.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) основан на способности ядер некоторых атомов, имеющих магнитный момент, поглощать электромагнитное излучение, когда они находятся во внешнем магнитном поле.

Магнитными свойствами обладают ядра, в которых сумма протонов и нейтронов выражается нечетным числом. Поскольку ядра имеют заряд, то при их вращении возникает магнитное поле. Такие ядра можно рассматривать как маленькие магнитики с магнитным моментом μ. В настоящее время применяется спектроскопия ЯМР на ядрах ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P, ^{15}N спиновое число которых равно $^{1}/_{2}$. Наиболее изучена спектроскопия ЯМР на протонах ^{1}H, называемая протонным магнитным резонансом (ПМР).

При наложении внешнего магнитного поля напряженностью H_o протон может ориентироваться двояко: магнитный момент его будет направлен «по полю» или «против поля». Эти направления ориентации характеризуются различной величиной энергии – первое обладает меньшей энергией, чем второе (рис. 3.6). Поэтому большая часть протонов будет занимать низший энергетический уровень. При воздействии на протоны внешним электромагнитным излучением с величиной энергии, равной разности энергетических уровней, происходит ее поглощение, и протоны переходят с одного уровня на другой (резонансный переход).

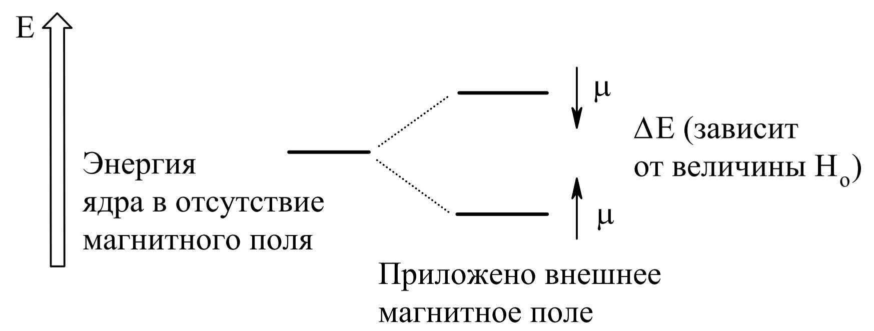


Рис. 3.6. Расщепление энергетических уровней со спином 1/2, во внешнем магнитном поле.

Резонансная частота поглощения ν поглощенного излучения фиксируется в приемнике ЯМР спектрометра и выдается в виде графика зависимости от интенсивности излучения.

Информативная ценность спектроскопии ПМР базируется на том, что протон в зависимости от электронного окружения поглощает излучение различных частот, так как в разной степени экранируется магнитными полями электронов и ядер. Смещение резонансной частоты поглощения под влиянием электронного окружения было названо химическим сдвигом (δ). Его измеряют относительно выбранного стандарта – тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$ (ТМС), химический сдвиг протонов которого принят равным нулю. Химический сдвиг измеряется в безразмерных миллионных долях (м. д.) и рассчитывается по формуле:

$$\delta = \frac{\nu_{образец} - \nu_{ТМС}}{Рабочая\ частота\ генератора} \times 10^6$$

Величина химических сдвигов протонов, как правило, зависит от электроотрицательности соседних атомов и групп. Электроноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность вокруг данного протона (дезэкранируют его) и сдвигают сигнал в слабое поле по сравнению с протонами ТМС. Электронодонорные заместители действуют противоположным образом. В первом приближении, чем более кислым является протон, тем больше его химический сдвиг. Однако протоны в некоторых соединениях, например бензоле, дают сигнал в более слабом поле, чем можно было ожидать, исходя из электроотрицательности sp^2–гибридизованного атома углерода. Такое сильное дезэкранирование объясняется возникновением «кольцевого тока» за счет циркуляции электронов бензольного кольца под влиянием внешнего магнитного поля. Кольцевой ток индуцирует магнитное поле, которое совпадает с направлением внешнего магнитного поля и области прохождения протонов и дезэкранирует их (рис. 3.6).

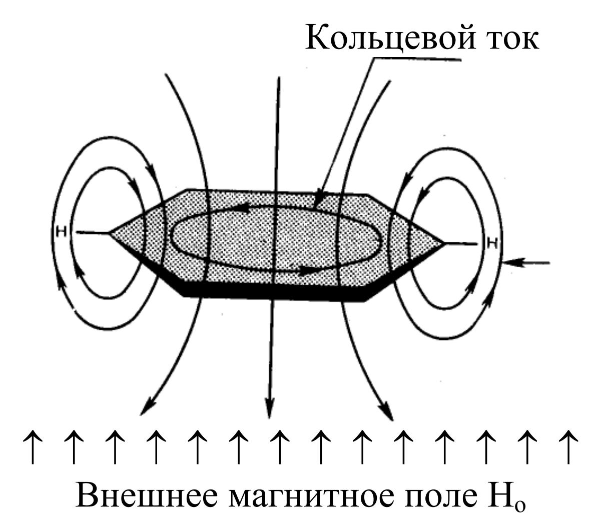
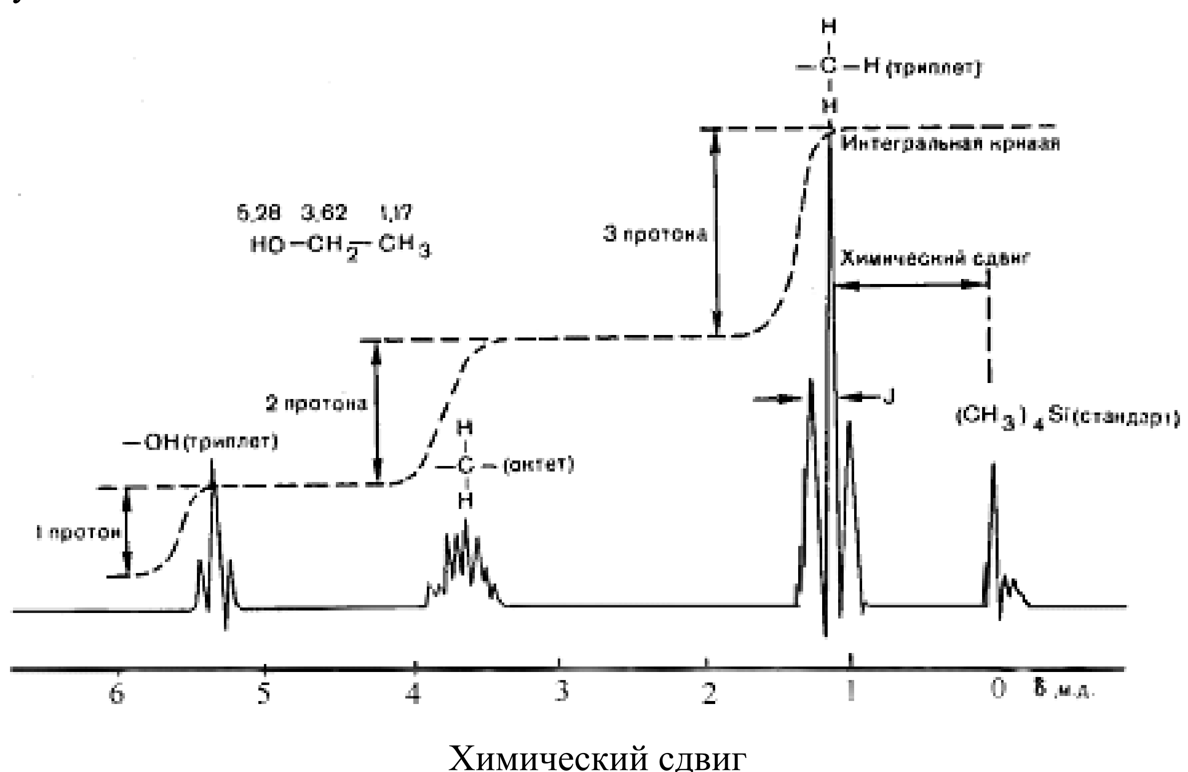


Рис. 3.6. Дезэкранирование ароматических протонов в результате эффекта кольцевого тока

Величины химических сдвигов ароматических протонов используются в качестве экспериментального критерия ароматичности.

В ПМР спектре этанола (рис. 3.6) протоны метиленовой и гидроксильных групп вследствие различного окружения имеют отличающиеся резонансные сигналы, наблюдаемые при разных напряженностях поля. Сравнение интенсивности сигналов, определяемых по высоте ступенек интегральной кривой (пунктирная линия), позволяет определить соотношение числа эквивалентных протонов в отдельных группировках. Таким образом, по величине химических сдвигов и суммарной интенсивности резонансных сигналов можно сделать начальные выводы о структуре исследуемого соединения.



Химический сдвиг

Рис. 3.7. ПМР-спектр этанола (без растворителя)

Как видно из рис. 3.7 протоны одного типа – метильные или метиленовые – проявляются не в виде единичного резонансного сигнала, а расщепляются на ряд линий. Это явление называется *спин-спиновым взаимодействием*, оно возникает в результате влияния соседних протонов друг на друга через две (H–C–H) или три ковалентных связи (H–C–C–H). Магнитное поле, наведенное одним протоном, изменяет магнитное поле вокруг второго протона, приводя к расщеплению его сигнала. Мерой спин-спинового взаимодействия служит константа спин-спинового взаимодействия *J*, которая характеризует расстояние между расщепленными линиями.

В отличие от химического сдвига константа *J* не зависит от напряженности внешнего магнитного поля. Число сигналов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием (мультиплетность сигнала М*)*, зависит от

числа протонов *n* у соседних атомов и определяется по формуле: М = *n + 1*. Так, протон ОН-группы этанола под влиянием двух протонов соседней метиленовой группы проявляется в ПМР спектре в виде триплета с соотношением интенсивностей 1:2:1. Аналогичным образом расщепляются протоны метильной группы. Протоны метиленовой группы, взаимодействуя как с тремя протонами CH_3-группы, так и протоном ОН-группы, дают в спектре сигнал в виде октета.

Таким образом, каждый сигнал в спектре ПМР характеризуется тремя параметрами: величиной химического сдвига, интенсивностью и величиной константы спин-спинового взаимодействия.

По ПМР спектру можно определить число типов неэквивалентных протонов и число протонов каждого типа, особенности пространственного расположения протонов в молекуле.

Масс-спектрометрия. Масс-спектрометрия используется для выяснения структуры органических соединений, а также определения их молекулярной массы. Метод основан на ионизации молекул под действием потока электронов, интенсивного коротковолнового излучения, путем столкновения с возбужденными атомами и ионами или в сильном электрическом поле.

Например, под действием электронного удара за счет выбивания одного электрона из нейтральной молекулы может образоваться один из электронов неподеленной пары гетероатома или один из π-электронов: $R + e \rightarrow R^{+} + 2e$. Образовавшийся катион-радикал называют молекулярным ионом (M^{+}), образование которого в масс-спектре дает возможность определить молекулярную массу соединения. При действии пучка электронов с большей энергией (~70 *эв*) молекулярный ион претерпевает разноплановый постадийный распад (фрагментацию) с разрывом химических связей и образованием более простых нейтральных молекул и мелких осколочных положительно заряженных ионов. Эти ионы ускоряются в электрическом поле, после чего в зоне магнитной фокусировки меняют траекторию движения в соответствии с отношением их массы к заряду *(m/e)*. При различной силе магнитного поля ионы поочередно попадают в детектор. После усиления сигнал записывается в виде зависимости количества ионов от величины *m/e*. Вероятность образования различных ионов зависит от энергии связи и стабильности возникающих заряженных или нейтральных осколков.

При изучении масс-спектров был выявлен ряд общих правил для интерпретации и прогнозирования наиболее характерных пиков и путей распада. Например, установлено, что при фрагментации преимущественно образуются более стабильные третичные карбокатионы; распад непредельных соединений происходит с разрывом связи, расположенной в β-положении к кратной связи, ароматической системе или гетероатому, которые способствуют стабилизации образующегося катиона; при фраг-

ментации часто образуются следующие стабильные нейтральные молекулы: монооксид углерода, вода, аммиак, сероводород, циановодород и др. Для алифатических функциональных производных (спирты, альдегиды, кетоны, амины и др.) наиболее важным процессом фрагментации служит разрыв связи у атома углерода, несущего функциональную группу (α-разрыв). Например, фрагментация молекулярного иона этиламина, возникшего при потере одного из электронов неподеленной пары атома азота, протекает преимущественно с отщеплением метильного радикала.

$$\underset{\text{Этиламин}}{CH_3{-}CH_2{-}NH_2} \xrightarrow[-\,e^-]{} \underset{\substack{\text{Молекулярный ион}\\ (M^+),\ m/e\ 45}}{CH_3{-}CH_2{-}\overset{+}{N}H_2} \xrightarrow[-\,\dot{C}H_3]{} \underset{(M\text{-}CH_3)^+,\ m/e\ 30}{CH_2{=}\overset{+}{N}H_2}$$

$$\downarrow -\,\dot{H}$$

$$\underset{(M\text{-}1)^+,\ m/e\ 44}{CH_3{-}CH{=}\overset{+}{N}H}$$

Образовавшийся ион $M{-}CH_3$ проявляется в масс-спектре (рис. 3.8) в виде максимального пика. В то же время пик фрагмента $(M{-}1)^+$ с $m/e = 44$, обусловленный альтернативным отрывом атома водорода, в 5 раз менее интенсивен.

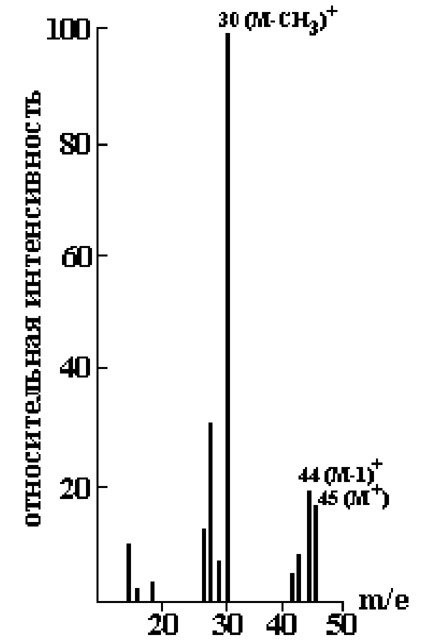


Рис.3.8. Масс-спектр этиламина

Определив по масс-спектру образующиеся фрагменты, можно в сочетании с другими физическими методами воссоздать структуру исходной молекулы. С этой целью масс-спектрометрия была использована для определения последовательности аминокислотных остатков в пептидах (М.М. Шемякин, Ю.А. Овчинников, И.С. Вульфсон), установления строения производных углеводов (Н.К. Кочетков, О.С. Чижов).

В настоящее время перспективным методом идентификации и структурного анализа смесей стала хромато-масс-спектрометрия, явившаяся результатом объединения в одном приборе газожидкостного хроматографа и масс-спектрометра.

Контрольные вопросы

1. Дать определение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. На чем основаны эти методы. В каких случаях они применяется?

2. Дать определение масс-спектроскопии. На чем основан этот метод. В каких случаях он применяется?

3. Какие характеристики УФ спектров позволяют различить фенол и этанол?

4. Почему β – каротин – ненасыщенное соединение с сопряженными двойными связями – поглощает в видимой области спектра?

5. Определите, является ли исследуемое вещество вазелиновым или оливковым маслом, если ИК спектр образца показал поглощение в области 1740–1750 $см^{-1}$.

6. По каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

4. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

4.1. Организация лабораторных работ

Необходимым условием успешного выполнения лабораторного практикума и избежания аварийных ситуаций или несчастных случаев является внимательное изучение методики проведения опыта, планирование этапов работы, соблюдение правил техники безопасности.

Приступать к выполнению работы вы можете только после беседы с преподавателем (допуск к лабораторной работе), в ходе которой следует описать основные этапы эксперимента с указанием мер предосторожности, уметь нарисовать схему установки, а также ответить на ряд теоретических контрольных вопросов по теме выполняемой работы.

Перед занятием необходимо оформить лабораторный журнал в соответствии с требованиями, приведенными ниже.

Описание лабораторной работы должно включать следующие пункты:

- заголовок: лабораторная работа №, название лабораторной работы;
- краткая формулировка цели работы;
- схема установки с названиями используемой посуды;
- план работы с четким разделением на этапы;
- таблица, содержащая данные о количестве и физико-химических характеристиках очищаемых веществ (экспериментальные данные вносятся после выполнения работы):

Исходное вещество	Очищенное вещество						
Масса (г) или объем (мл)	Масса (г) или объем (мл)	Т. пл., °С		Т. кип., °С,		n_D^{20}	
		лит.	эксп.	лит.	эксп.	лит.	эксп.

- выводы, суммирующие результаты и комментирующие их (представляются в отчете по выполненной работе в установленный преподавателем срок).

4.2. Техника безопасности

Общие меры безопасности

- В лаборатории необходимо находиться в застегнутом лабораторном халате. При себе должно быть небольшое полотенце для рук.
- Не допускайте попадания в глаза любого вещества. Для защиты глаз лучше использовать защитные очки или маску. Студентам, носящим контактные линзы, необходимо иметь при себе контейнер для их хранения.

Некоторые едкие и токсичные вещества легко адсорбируются на поверхности контактных линз. Это может вызвать болезненные ощущения или покраснение глаз, при первых признаках неудобства или рези в глазах необходимо снять контактные линзы. На лабораторный практикум лучше всего приходить в очках.

- Не нагревайте, не смешивайте, не лейте и не взбалтывайте реактивы вблизи от лица. Всегда направляйте горло сосуда от лица и тела. Не направляйте горло сосуда в сторону работающих поблизости товарищей.
- Никогда не набирайте жидкость в пипетку ртом, всегда пользуйтесь грушей или приспособлением для отбора проб. Помните, что пары всех органических растворителей токсичны, особенно в больших концентрациях.
- Избегайте вдыхания паров или пыли веществ, с которыми вы работаете. Со всеми пылящими или парящими веществами работы проводят только в вытяжном шкафу с опущенными створками, надевая защитные перчатки.
- Будьте осторожны с сильными кислотами и щелочами. Никогда не добавляйте воду к концентрированным кислотам и твердым щелочам. Для приготовления разбавленного раствора концентрированную кислоту тонкой струйкой приливают в воду при постоянном перемешивании и охлаждении. При растворении щелочи ее добавляют в воду маленькими кусочками, также при перемешивании и охлаждении.
- При работе в вытяжном шкафу не следует наклоняться внутрь рабочего объема вытяжного шкафа, так как пары и мелкие частицы реактивов потоком воздуха уносятся вверх и могут попасть вам в лицо, дыхательные пути и глаза.
- Никогда ничего не пробуйте в лаборатории на вкус, даже если вы уверены в безопасности вещества (например, сахароза или хлорид натрия). В следующий раз вы случайно можете попробовать ядовитое вещество.
- Не принимайте пищу, не пейте и не курите в лаборатории, тем более не используйте для приема пищи или воды лабораторную посуду.
- Не оставляйте без присмотра действующие установки, не поручайте товарищам наблюдение за установками, не вышедшими на режим.
- Не допускайте нагревания замкнутой системы любого типа – это может привести к взрыву в результате резкого повышения давления паров в системе.
- Если какие-то этапы работы вам непонятны или вызывают сомнение, обязательно проконсультируйтесь с преподавателем.

Пожароопасность

- Помните, что большинство органических жидкостей легко воспламеняется. Наиболее опасны легколетучие вещества, такие как диэтиловый

и петролейный эфиры, ацетон. Такие вещества должны находиться на вашем рабочем месте только в минимальном количестве, необходимом для выполнения работы.

- Работу с легколетучими и легковоспламеняющимися веществами надо проводить только в вытяжном шкафу, нельзя допускать контакта их паров с открытым пламенем, электропроводкой, электроприборами и другими возможными источниками возгорания.
- Перед началом работы с эфиром или любым другим легколетучим и легковоспламеняющимся веществом предупредите об этом работающих рядом с вами, чтобы избежать случайного использования открытого пламени.
- Для нагревания органических жидкостей лучше применять водяную или масляную баню, электрическую плитку с закрытой спиралью.
- Нельзя использовать для нагревания жидкостей стеклянную посуду с трещинами, в процессе нагревания трещина может увеличиться, или колба лопнет, это приведет к попаданию растворителя на нагретую поверхность и может спровоцировать пожар.
- Не забудьте положить «кипелки» в нагреваемую жидкость до начала нагревания. Запрещается класть «кипелки» в нагретую до кипения жидкость, так как при этом может произойти бурное вскипание, выброс жидкости из прибора. Это может привести к возгоранию или ожогам у работающих.
- Если произошло возгорание на рабочем месте, отключите вентиляцию, электричество общим рубильником, позовите преподавателя или лаборанта. Небольшой очаг возгорания засыпьте песком или накройте асбестовым одеялом, в случае возгорания на большой площади используйте огнетушитель.
- Не пытайтесь тушить очаг возгорания водой. Это неэффективно, если горит не смешивающееся с водой вещество, и опасно, если загоревшееся вещество способно вступать с водой в реакцию.
- Не проводите перегонку любых органических веществ досуха, в колбе обязательно должно остаться 2 – 3 мл жидкости.

Первая помощь при несчастных случаях

Несоблюдение техники безопасности может привести к несчастным случаям.

- При термическом ожоге сразу следует обработать пораженный участок этиловым спиртом.
- При попадании на кожу кислоты необходимо смывать ее проточной водой в течение 15 мин, затем пораженный участок промыть 2-3% раствором питьевой соды.

- При попадании на кожу щелочи также смывайте ее проточной водой в течение 15 мин, а затем обработайте пораженный участок 2-3% раствором уксусной или борной кислоты.
- При попадании любых веществ в глаза тщательно промойте их большим количеством проточной воды и обязательно обратитесь к врачу.
- При возгорании одежды на человеке набросьте на него войлочное одеяло или любую плотную ткань, чтобы сбить пламя. Не позволяйте пострадавшему бежать, это усилит горение.

Порядок завершения работы

- По окончании работы выключите источники нагрева, дождитесь охлаждения всех нагретых частей приборов и только после этого приступайте к разбору установки.
- Собранный в процессе перегонки дистиллят под руководством лаборанта перенесите в специально отведенную для него склянку, не оставляйте его в колбе. Твердые вещества пересыпьте в стеклянные плотно закрывающиеся пузырьки или банки, снабженные четкими надписями, содержащими название вещества и его формулу.
- Остатки органических растворителей вылейте в банку для слива. Запрещается выливать органические растворители в раковину, а также выбрасывать остатки твердых веществ в мусорную корзину.
- Вымойте за собой посуду, сдайте рабочее место дежурным по лаборатории или лаборанту.

4.3. Лабораторная работа № 1

Простая перегонка при атмосферном давлении

Реактивы: жидкость для перегонки (этанол, четыреххлористый углерод, этилацетат – по заданию преподавателя).

Приборы и материалы: коническая воронка, круглодонная колба (100 мл), насадка Вюрца, термометр, нисходящий холодильник Либиха, алонж, приёмная колба (3 шт.), нагреватель (водяная баня), «кипелки».

Задание. В ходе выполнения простой перегонки определить температуру кипения перегоняемой жидкости, измерить показатель преломления, сравнить со справочными данными, определить, какая жидкость подвергалась перегонке.

Ход работы

1. При помощи воронки внесите в круглодонную колбу жидкость, подлежащую перегонке, в таком количестве, чтобы она занимала не более 2/3 объема, добавьте несколько «кипелок» (достаточно 2 – 3 штук размером со спичечную головку).

2. Соберите установку для перегонки, как показано на рис. 2.1 (раздел 2.1.1). Обратите внимание на положение ртутного шарика термометра – верхний край ртутного шарика располагают на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки в шейке насадки Вюрца, где он полностью омывается парами перегоняемого вещества.

3. Выберите тип холодильника (с водяной рубашкой или воздушный) в зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости. Для этого воспользуйтесь таблицей 1.1 (раздел 1.2).

4. Проверьте, чтобы все шлифы установки были соединены герметично, а внутреннее пространство приборов было соединено с атмосферой через алонж. Если к алонжу необходимо присоединить трубку с осушителем, проверьте, чтобы вещество в ней было рыхлым и не содержало слежавшихся участков, которые могут затруднить воздухообмен.

5. Включите нагревательный прибор.

6. С момента появления первых капель дистиллята и до установления постоянной температуры кипения соберите предгон – легколетучие примеси, содержащиеся в перегоняемой жидкости.

7. После установления постоянной температуры кипения замените приемник и собирайте основную фракцию.

Регулируя интенсивность нагрева (используя асбестовую сетку или изменяя расстояние от нагревательного прибора до перегонной колбы), добейтесь того, чтобы в течение секунды в приёмник попадало не более 1-2 капель дистиллята. Такая скорость перегонки является оптимальной.

8. Когда в колбе останется менее 1/4 объема жидкости, уменьшите нагревание, чтобы избежать накаливания стенок колбы и перегрева паров.

Если температура перегонки поднялась задолго до её конца, то, несмотря на сохранение скорости падения капель в приёмник, смените приёмник и соберите «хвостовую» фракцию.

9. Когда в колбе останется 1-2 мл жидкости, прекратите перегонку.

10. Измерьте и запишите в рабочий журнал объем основной фракции, температуру ее кипения, а также показатель преломления, сравните с литературными данными, сделайте вывод.

4.4. Лабораторная работа № 2

Ректификация при атмосферном давлении

Реактивы: бинарная смесь для разгонки (этанол–бутанол, хлороформ–толуол, ацетон–толуол) по заданию преподавателя.

Приборы и материалы: коническая воронка, круглодонная колба (100 мл), дефлегматор, насадка Вюрца, термометр, нисходящий холодильник Либиха, алонж, мерный цилиндр (25 мл, 3 шт.), приёмная колба (3 шт.), нагреватель, «кипелки».

Задание: Провести разделение смеси двух жидкостей путем ректификации, определить температуры кипения каждой фракции, измерить показатели преломления. Построить график зависимости объём отгона – температура кипения. Определить качественный состав смеси, рассчитать количественный состав смеси (в об. %).

Ход работы

1. При помощи воронки внесите в круглодонную колбу смесь, подлежащую разделению, в таком количестве, чтобы она занимала не более 2/3 объема, добавьте несколько «кипелок» (достаточно 2 – 3 штук).

2. Соберите установку для перегонки, как показано на рис.2.12 (раздел 2.1.4). Обратите внимание на положение ртутного шарика термометра – верхний край ртутного шарика располагают на одном уровне с нижним краем отверстия отводной трубки в шейке насадки Вюрца, где он полностью омывается парами перегоняемого вещества.

3. Выберите тип холодильника (с водяной рубашкой или воздушный) в зависимости от температуры кипения перегоняемой жидкости. Для этого воспользуйтесь таблицей 1.1 (раздел 1.2).

4. Проверьте, чтобы все шлифы установки были соединены герметично, а внутреннее пространство приборов было соединено с атмосферой через алонж. Если к алонжу необходимо присоединить трубку с осушителем, проверьте, чтобы вещество в ней было рыхлым и не содержало слежавшихся участков, которые могут затруднить воздухообмен.

5. Включите нагревательный прибор.

6. С момента появления первых капель дистиллята и до установления постоянной температуры кипения соберите предгон – легколетучие примеси, содержащиеся в перегоняемой жидкости. Запишите температуру начала перегонки (появление первых капель дистиллята), измерьте объем предгона.

7. После установления постоянной температуры кипения замените приемник на мерный цилиндр и собирайте первую основную фракцию.

Регулируя интенсивность нагрева, добейтесь того, чтобы в течение секунды в приёмник попадало не более 1-2 капель дистиллята. При более высокой скорости перегонки нельзя добиться разделения жидкостей.

Собрав каждые 2 мл дистиллята, записывайте показания термометра.

8. Когда температура паров начинает подниматься, соберите промежуточную фракцию в чистый мерный цилиндр, продолжая измерять объем дистиллята и записывать показания термометра.

9. Когда температура паров вновь станет постоянной, собирайте вторую основную фракцию, продолжая измерения.

10. Когда в колбе останется 2-3 мл жидкости, прекратите перегонку.

11. Постройте график зависимости объём отгона – температура кипения. Запишите в рабочий журнал объемы первой и второй основных фракций, температуры их кипения. Измерьте показатели преломления первой и

второй фракций, сравните с литературными данными. Рассчитайте состав смеси (в об. %), определите по справочным данным, какие жидкости входили в смесь.

4.5. Лабораторная работа № 3

Перекристаллизация

Реактивы: ацетанилид, акриламид, дистиллированная вода, хлороформ, петролейный эфир, этанол, ацетон.

Приборы и материалы: шпатель, 10 пробирок, круглодонная колба (50 мл), обратный холодильник, коническая воронка, химический стакан (50 мл), колба Бунзена, воронка Бюхнера, фильтровальная бумага, электрическая плитка, стеклянная палочка, чашка Петри.

Задание. Подобрать подходящие растворители для перекристаллизации ацетанилида и акриламида, провести перекристаллизацию ацетанилида и акриламида из выбранных растворителей. Определить температуры плавления чистых веществ.

Ход работы

Выбор растворителя

1. В 5 пробирок кончиком шпателя поместите по пробе вещества (несколько кристалликов), и прибавьте по несколько капель растворителей.

2. Те пробирки, где вещество не растворилось при комнатной температуре, нагрейте до кипения. При необходимости добавьте еще несколько капель растворителя, чтобы получился прозрачный раствор.

3. Охладите пробирки, понаблюдайте, выпадают ли из полученных растворов кристаллы. Сделайте вывод о пригодности растворителей для перекристаллизации данных веществ, сообщите его преподавателю.

Проведение перекристаллизации

1. Поместите в круглодонную колбу 1 г очищаемого вещества, добавьте выбранный растворитель в количестве, недостаточном для полного растворения вещества.

2. Подсоедините обратный холодильник. Нагрейте установку до кипения растворителя.

3. Прибавляя через холодильник маленькие порции горячего растворителя, добейтесь по возможности полного растворения вещества при кипении. В колбе может остаться некоторое количество нерастворимых примесей.

4. Отфильтруйте горячий раствор, для этого используйте коническую воронку, нагретую в сушильном шкафу, и химический стакан. Фильтрат оставьте охлаждаться для кристаллизации.

5. Если после остывания фильтрата до комнатной температуры кристаллизация вещества не наблюдается, то образование кристаллов можно

вызвать трением стеклянной палочкой о стенки сосуда или внесением затравки чистого вещества. Можно также попытаться охладить раствор ниже комнатной температуры, поместив его в холодильник или баню со льдом. Если кристаллы не образуются и после этих действий, то, возможно, вы добавили слишком большое количество растворителя, и раствор необходимо частично упарить.

6. Отделите выпавшие кристаллы от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера, подсушите на воздухе между листами фильтровальной бумаги, поместив их в чашку Петри. Определите температуру плавления чистого вещества с использованием табличных данных (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Температуры плавления и растворимость некоторых органических веществ

Вещество	**Т. пл., °С**	**Растворимость в *г* на 100 *мл*** (при темп. 20 °С и давлении 760 мм рт. ст.)		
		воды	этанола	Прочих орг. растворителях
Акриламид	83 – 85	л.р.	л.р.	л.р. мет.;ацет.
Ацетамид	79 – 81	97,5; 178^{60}	25,0; $257,1^{60}$	л.р. глиц.; хлф.
Бензойная кислота	121 – 123	$0,18^{4}$; $0,27^{18}$; $2,2^{75}$	$47,1^{15}$	р. хлф.
Камфара	175 – 177	0,1	л.р.	р. лед.укс., ац.
2-Нитроанилин	72 – 74	$0,126^{25}$	$15,8^{15}$, $27,87^{25}$	л.р. эф.
3-Нитроаналин	111 – 114	$0,089^{25}$	$6,10^{25}$	т.р. эф.
4-Нитроанилин	148 – 151	$0,08^{19}$, $2,2^{100}$	4,61	т.р. эф.
Пальмитиновая кислота	60 – 62	н.р	9,30	р. хлф.
Стеариновая кислота	67 – 69	$0,034^{25}$, $0,1^{37}$	2,5; $19,7^{40}$	р. эф.; хлф., CCl_4, бзл.
Фенол	39 – 41	$6,7^{16}$, ∞^{66}	∞	р. хлф.; эф.; глиц.

4.6. Лабораторная работа № 4

Возгонка

Реактивы: неочищенная бензойная кислота, камфара – по заданию преподавателя.

Приборы и материалы: фарфоровая чашка, коническая воронка, вата, фильтровальная бумага, термометр, песчаная баня, электрическая плитка, чашка Петри.

Задание. Очистить кристаллическое вещество от примесей путем возгонки, определить температуру плавления чистого вещества.

Ход работы

1. Взвесьте 2 г неочищенной бензойной кислоты, поместите ее в фарфоровую чашку.

2. Из фильтровальной бумаги вырежьте кружок (его диаметр должен быть немного больше диаметра фарфоровой чашки), проделайте по всей его площади частые небольшие отверстия. Накройте фарфоровую чашку полученным кружком. Этот кружок нужен для того, чтобы возогнанное вещество не попало обратно в неочищенную массу.

3. Поместите чашку с веществом в песчаную баню, нагреваемую электрической плиткой. Сверху чашку накройте конической воронкой, носик воронки закройте ватой. В процессе возгонки стенки воронки можно накрыть фильтровальной бумагой и периодически смачивать ее холодной водой, чтобы конденсация паров возгоняемого вещества проходила более полно.

4. В песчаную баню поместите термометр, закрепите его в лапке штатива. Следите за тем, чтобы температура бани была примерно на 10 °С ниже температуры плавления возгоняемого вещества.

5. По окончании возгонки дайте прибору охладиться, кристаллы очищенного вещества счистите скальпелем со стенок воронки в чашку Петри и взвесьте. Небольшое количество очищенного возгоняемого вещества используйте для определения температуры плавления.

4.7. Лабораторная работа № 5

Экстракция йода

Реактивы: кристаллический йод, дистиллированная вода, хлороформ.

Приборы и материалы: делительная воронка, 2 стакана на 50 мл воронка, стеклянная палочка

Задание. Провести экстракцию йода из водной в органическую фазу.

Ход работы

1. Водный раствор йода (20 мл) налейте в делительную воронку, закрепленную в лапке штатива, добавьте 5 мл хлороформа (экстрагент), закройте воронку пробкой. Воронка должна быть заполнена не более чем на две трети.

2. Закрытую воронку осторожно взбалтывайте, прочно удерживая пробку и кран. Затем переверните краном вверх и спустите избыточное давление, как показано на рис. 2.22 (раздел 2.4.1). Операцию повторите 2-3 раза.

3. Далее энергично встряхивайте смесь в воронке в течение 1-2 мин. Закрепите воронку в штативе, оставьте до расслаивания смеси. Отметьте изменение окраски слоя хлороформа.

4. Нижний слой отстоявшейся смеси при открытой пробке слейте через кран, верхний слой – через верхнее отверстие.

5. Экстракцию повторите еще 2 – 3 раза новыми порциями хлороформа до прекращения изменения цвета экстрагента.

Экстракция хлорофилла

Реактивы: сухие листья крапивы (или любые свежие листья), дистиллированная вода, ацетон (80%), петролейный эфир.

Приборы и материалы: делительная воронка, 2 стакана на 50 мл воронка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага

Задание. Путем экстракции хлорофилла из листьев получить раствор хлорофилла в петролейном эфире.

Ход работы

1. В химический стакан поместите 10 г измельченных листьев, прибавьте 10 мл ацетона. Дайте смеси настояться в течение 15 мин, затем отфильтруйте, отжимая остаток.

2. Фильтрат перенесите в коническую колбу с притертой пробкой, Обработку оставшихся на фильтре листьев повторите еще 3 раза, используя новые порции ацетона.

3. Объединенный ацетоновый экстракт перелейте в делительную воронку, добавьте 30 мл петролейного эфира, затем дистиллированной воды в таком количестве, чтобы наступило четкое разделение слоев.

4. Далее энергично встряхивайте смесь в воронке в течение 1-2 мин. Закрепите воронку в штативе, оставьте до расслаивания смеси. Отметьте изменение окраски слоя петролейного эфира.

5. Нижний окрашенный слой петролейного эфира слейте через нижний кран, верхний водно-ацетоновый слой – через верхнее отверстие.

Полученный экстракт хлорофилла используйте при выполнении лабораторной работы «Хроматография».

4.8. Лабораторная работа № 6

Хроматография

Реактивы: петролейный эфир, экстракт хлорофилла в петролейном эфире.

Приборы и материалы: хроматографическая бумага, хроматографическая камера, капилляр, мерный цилиндр.

Задание: Провести хроматографическое разделение хлорофилла *а* и *б,* определить значения R_f.

Ход работы

1. В хроматографическую камеру налейте петролейный эфир в таком количестве, чтобы получился слой высотой 5 – 7 мм, сверху закройте камеру стеклом для насыщения ее объема парами элюента.

2. Из листа хроматографической бумаги вырежьте полоску размером 2,5х15 см. На расстоянии 1 см от верхнего и нижнего края полоски проведите линию старта и линию финиша.

3. На линию старта капилляром нанесите экстракт хлорофилла. Если после однократного нанесения пятно получилось слабо окрашенное, то поле просушивания повторите процедуру еще несколько раз до получения яркого пятна, каждый раз высушивая. Размер пятна должен быть не более 3 мм в диаметре.

4. Полоску бумаги с пробой поместите в хроматографическую камеру с петролейным эфиром так, чтобы ее края не касались стенок камеры.

5. По достижении элюентом линии финиша, достаньте хроматограмму пинцетом и высушите на воздухе. Обведите карандашом пятна хлорофилла *а* и *б,* определите значения R_f.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Руководство к лабораторным занятиям по органической химии**: Пособие для вузов / Н.Н. Артемьева, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян и др.; Под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. –М.: Дрофа, 2002. – 384 с.
2. **Грандберг И.И.** Практические работы и семинарские занятия по органической химии: Пособие для студ. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2001. – 352 с.
3. **Шарп Дж., Госни И., Роули А.** Практикум по органической химии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 240 с.
4. **Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В.** Практикум по органической химии: Учеб. пособие для нехим. спец. вузов. – М.: Высш.шк., 1991. –303 с.
5. **Титце Л., Айхер Т.** Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории: Пер. с нем. – М.: Мир, 1999. – 704 с.
6. **Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х.** Органическая химия. Пер. с нем. / Под ред. проф. Потапова В.М. – М.: Химия, 1979. – 832 с., ил.
7. **Воскресенский П.И.** Техника лабораторных работ. Издание 10-е, стереотипное. – М.: химия, 1973. – 717 с.
8. **Органикум.** – М.: Мир, 1979. – Т.I. 453 с.
9. **Дерябина Г.И., Названова Г.Ф., Журавлева И.И., Белова И.А.** Методы очистки и идентификации органических соединений. Методические указания и лабораторный практикум по курсу «Органическая химия». Часть I: Учебное пособие. – Куйбышев: Издательство «Куйбышевский госуниверситет», 1988. – 116 с.

Галина Ивановна Дерябина

Ирина Анатольевна Потапова

Ольга Николаевна Нечаева

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка, макет В.И. Никонов

Подписано в печать 20.09.05
Гарнитура Times New Roman. Формат 60x84/16. Бумага офсетная. Печать оперативная.
Усл.-печ. л. 5,25. Уч.-изд. л. 4,88. Тираж 100 экз. Заказ № 336
Издательство «Универс-групп», 443011, Самара, ул. Академика Павлова, 1

Отпечатано ООО «Универс-групп»